



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO GÁS LIQUEFEITO DE  
PETRÓLEO SOBRE AS EMISSÕES GASOSAS DE  
UM QUEIMADOR DE FONTE FIXA

**LEONARDO PAES RANGEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José**

**Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima  
Peralta Muniz Moreira**

FLORIANÓPOLIS  
1999

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO GÁS LIQUEFEITO DE  
PETRÓLEO SOBRE AS EMISSÕES GASOSAS DE  
UM QUEIMADOR DE FONTE FIXA

por

**LEONARDO PAES RANGEL**

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de  
**Mestre em Engenharia Química**  
Área de concentração **Desenvolvimento de Processos  
Químicos e Biotecnológicos** e aprovada pela comissão  
formada por:



Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Coordenador do Curso

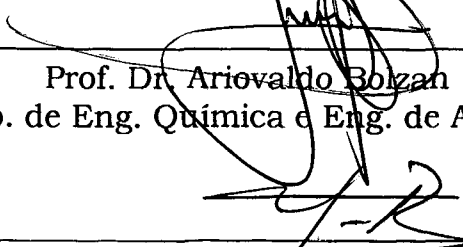
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Humberto Jorge José (Presidente)  
Depto. de Eng. Química e Eng. de Alimentos - UFSC



Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan  
Depto. de Eng. Química e Eng. de Alimentos - UFSC



Prof. Dr. Narciso Ramos Arroyo  
Depto. de Engenharia Mecânica - UFSC



Eng. José Maurício dos Santos  
Cerâmica Portobello S.A.

Florianópolis, 31 de março de 1999.

*À minha família e amigos...*

*“God, grant me the serenity to accept the things I cannot change,  
the courage to change the things I can, and  
the wisdom to know the difference”.*

*Kent's Prayer*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela essência da vida.

Aos meus pais pelo amor, exemplo e por estarem sempre presentes.

Ao professor Humberto pela orientação e amizade.

À professora Regina pela co-orientação e apoio.

À professora Selene pelo incentivo e amizade.

Aos colegas do laboratório André, Daniel, Edson, Paulo, Renata e Rafael pelo companheirismo e, em especial a Diane e Susanne pela realização das análises cromatográficas.

Aos colegas da pós-graduação pela coragem.

Ao amigo Caio pelas dicas em Delphi®.

Aos professores do Departamento pelos ensinamentos.

Ao amigo Edevilson por sua presteza e dedicação.

À UFSC pelo espaço físico.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À equipe do AET-IPT pelo apoio científico e por valiosas informações.

À Cerâmica Portobello S.A. pelo suporte técnico e financeiro.

Ao Eng. José Maurício dos Santos pela oportunidade e pelo exemplo de busca pela inovação.

Aos Srs. Eng. Milton Olavo Domingues e José Vanderlei Tomazi pelo exemplo de profissionalismo e amizade.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1 O Processo da Combustão .....	5
2.1.1 Uso de Combustíveis Gasosos .....	6
2.1.2 O Ar de Mistura.....	7
2.1.3 O Poder Calorífico.....	9
2.2 Formação e Emissão de Óxidos de Nitrogênio em Processos de Combustão .....	10
2.2.1 Mecanismos de Formação de NO na Chama .....	10
2.2.1.1 NO Térmico .....	11
2.2.1.2 NO Combustível .....	14
2.2.1.3 NO Ativo.....	16
2.2.2 Mecanismos de Formação de NO <sub>2</sub> na Chama .....	18
2.3 Técnicas para o Controle de NO <sub>x</sub> em Fontes Fixas .....	20
2.3.1 Uso de Combustíveis com Baixo Teor de Nitrogênio .....	20
2.3.2 Modificações no Processo de Combustão .....	21
2.3.2.1 Combustão com Baixo Excesso de Ar.....	21
2.3.2.2 Combustão Estagiada.....	22
2.3.2.3 Recirculação Interna ou Externa dos Gases de Combustão .....	26
2.3.2.4 Aumento da Temperatura de Pré-Aquecimento do Ar .....	27
2.3.2.5 Diminuição da Temperatura da Superfície Envolvente .....	27
2.3.2.6 Diminuição do Índice de Rotação do Bico Queimador.....	28

2.3.2.7 Combustão em Leito Fluidizado .....	29
2.3.2.8 Uso de Aditivos.....	29
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
3.1 Análise de Combustíveis.....	30
3.1.1 Balanço de Massa .....	32
3.1.2 Balanço de Energia.....	34
3.2 Programa de Gerenciamento CEGOE.....	36
3.2.1 Primeira Seção – Composição do Combustível.....	37
3.2.2 Segunda Seção – Controle do Queimador.....	37
3.3 Ensaio de Combustão.....	38
3.3.1 Planta Experimental .....	38
3.3.2 Procedimento Experimental.....	40
3.4 Fontes de Erro.....	43
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1 Influência da Razão $C_3/C_4$ nas Emissões de $NO_x$ e CO.....	47
4.1.1 As Emissões de $NO_x$ .....	47
4.1.2 As Emissões de CO.....	50
4.2 Influência da Razão Ar/Combustível nas Emissões de $NO_x$ .....	53
4.3 A Eficiência .....	62
4.4 Comprovação dos Resultados Experimentais .....	64
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>6 SUGESTÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE TABELAS

1	Constantes de Velocidade para as Reações de Zeldovich .....	12
2	Condições de Operação da Coluna Cromatográfica .....	31
3	Equações Básicas de Combustão do GLP .....	32
4	Resultados da Composição de um Gás GLP .....	33
5	Balanço Global de Energia.....	34
6	Medidas Realizadas pelo Analisador Portátil .....	42
7	Valores de Excesso de Ar e Emissões de NO <sub>x</sub> .....	53
8	Experimento de Vazão Total Fixa .....	57
9	Valores das Análises dos Gases de Exaustão .....	64

## LISTA DE FIGURAS

1	Níveis de Emissão de NO <sub>x</sub> para Queimadores de Fonte Fixa .....	4
2	Esquema de um Queimador de um Forno Industrial.....	7
3	Emissões de NO <sub>x</sub> na Combustão de Líquidos .....	15
4	Perfis de Concentração em Chamas Ricas.....	17
5	Influência do Teor de Nitrogênio do Combustível na Formação de NO .....	21
6	Influência do Excesso de Ar na Emissão de NO <sub>x</sub> .....	22
7	Efeito da Combustão Estagiada na Emissão de NO <sub>x</sub> .....	23
8	Sistema de Combustão Estagiada .....	24
9	Efeito do “Estagiamento” do Ar e do Combustível na Emissão de NO <sub>x</sub> .....	25
10	Esquema Simplificado de um Queimador de Baixa Emissão de NO <sub>x</sub> .....	26
11	Influência da Recirculação dos Gases de Combustão na Emissão de NO <sub>x</sub> .....	27
12	Influência do Índice de Rotação do Bico Queimador na Emissão de NO <sub>x</sub> .....	28
13	Ampola de Coleta de GLP.....	30
14	Elemento de Controle do Balanço Energético .....	34
15	Tela de Apresentação - CEGOE.....	36
16	Esquema da Bancada Experimental.....	39
17	Foto da Planta Experimental.....	39
18	Vista Superior do Ponto de Amostragem .....	40
19	Analizador de Gases Portátil.....	41
20	Histórico do Acompanhamento de Análises de GLP .....	46
21	Emissões de NO <sub>x</sub> [ppm] em função da Razão C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> .....	48
22	Emissões de CO [ppm] em função da Razão C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> .....	51
23	Emissões de NO <sub>x</sub> [ppm] em função da Vazão de Ar para Misturas GLP.....	55
24	Emissões de NO <sub>x</sub> [ppm] em função da Razão de Vazão Ar/Combustível.....	58
25	Emissões de NO <sub>x</sub> [ppm] em função da Vazão Máxima de Ar e Combustível....	60
26	Eficiência para Razões C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> .....	62

## RESUMO

A queima de combustíveis fósseis gera, além da energia utilizada no processo, poluentes indesejáveis. Dependendo da sua composição química e de sua mistura com o comburente, o GLP (gás liquefeito de petróleo) pode gerar poluentes em quantidades diferentes na sua reação de combustão. Neste trabalho foram estudadas as emissões de  $\text{NO}_x$  e CO em função da composição do GLP. Na combustão, o  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) é formado pela reação de nitrogênio com oxigênio a altas temperaturas e o CO é formado pela reação incompleta. Dentre as várias técnicas de redução da formação de  $\text{NO}_x$  existentes, utilizou-se o baixo excesso de ar como estratégia técnica e econômica, para o queimador aplicado a um forno cerâmico à rolos. Com experimentos realizados em uma bancada foi possível reproduzir o regime de trabalho de um queimador, medir os produtos da combustão e verificar a eficiência do processo para as condições de operação. Considerando a variação da composição do combustível constatou-se que misturas com um teor maior de propano e propeno geram uma menor emissão de  $\text{NO}_x$ . Através do controle do processo foram verificados vários níveis de excesso de ar, concluindo que, para misturas de GLP comercial, as menores emissões de  $\text{NO}_x$  foram obtidas quando o queimador operava entre 0 e 10% de excesso de ar. Nesta faixa de mistura ar/combustível o processo apresentou também maior eficiência principalmente em valores próximos a estequiometria. Este estudo contribuiu também, para uma economia de combustível de cerca de 15% no processo industrial e para uma nova metodologia de identificação de parâmetros de emissão.

## ABSTRACT

Concerning combustion processes, two subjects have to be considered: gaseous emissions and energy efficiency. Fossil fuels that burn generate, besides the utility energy to the process, undesirable pollutants. According to its chemical composition and its mixture with the burning, the LPG (liquified petroleum gas) can generate pollutants in different quantities in its combustion reaction. In this paper  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) and CO emissions from a gas composition variation were studied. It is well known that the  $\text{NO}_x$  depends basically on high temperatures for gaseous fuels combustion and CO is formed by the incomplete combustion reaction. From all reduction techniques of  $\text{NO}_x$  formation in use, the low air excess was used as technical and economic strategy to the burner applied to a ceramic furnace. So, with pilot experiments it was possible to reproduce the work state of the specific burner, measuring the combustion products and checking the process efficiency for different air/fuel mixtures. Knowing the fuel composition variation, it was noticed that mixtures with a high percent of propane and propene produce lower quantities of  $\text{NO}_x$ . Some air excess levels were noticed from the emissions control and concluded that for commercial LPG mixtures, the lowest  $\text{NO}_x$  emissions were measured when the burner was operated by a range from 0 to 10% of air excess. In this range, the air/fuel mixture shown high efficiency basically near to the stequiometric condition. This paper helped to a fuel save in the ceramic industrial process around 15% and to a new method of identification of emission parameters.

# *Capítulo 1*

## *Introdução*

## 1 Introdução

A demanda de energia tem aumentado com o desenvolvimento natural das civilizações durante os anos e tem alcançado um papel dominante nas atividades humanas, industriais e sociais. Deste modo, deve ser conservada e seu desperdício reduzido. Do ponto de vista econômico e ambiental é dever da humanidade minimizar o desperdício de energia em qualquer estágio de transformação através da busca de uma maior eficiência na sua utilização.

A origem usual da energia química depende de um combustível fóssil. A combustão transforma energia química em energia térmica e a libera na forma de calor, que pode ser convertido em energia mecânica, sendo acompanhada por um gás de exaustão, em geral, poluente e indesejável.

Dada a diversidade dos produtos cerâmicos e o complexo caráter físico-químico das operações térmicas necessárias, sendo as principais, a queima e a secagem, o controle do combustível na indústria cerâmica é fundamental. A escolha deste pode ter uma influência decisiva não somente sobre o preço, mas também sobre a qualidade dos produtos fabricados [1].

A grande variedade de produtos cerâmicos inclui o tijolo, a louça, os refratários, pisos cerâmicos e porcelanas que exigem, para cada um desses produtos, características de queima diferentes [1].

O gás liquefeito de petróleo (GLP) é constituído por hidrocarbonetos que são produzidos durante o processamento do gás natural ou durante o processamento convencional de refino do petróleo. Dependendo da origem e dos processos de beneficiamento a que forem submetidos, podem apresentar variações na composição. Assim, quando provenientes do processamento de gás natural, não contém hidrocarbonetos insaturados, ao passo que, quando são obtidos a partir de gases de refinarias, olefinas podem aparecer em quantidades variáveis [2].



Em um GLP proveniente de gases de refinaria, os hidrocarbonetos que aparecem em maiores proporções são os compostos de três átomos de carbono (propano e propeno) e de quatro átomos de carbono (butanos e butenos). Pequenas quantidades de etano e pentanos também podem ser encontradas [2].

As várias organizações que regulamentam a utilização e estabelecem especificações para o gás liquefeito de petróleo, costumam basear-se em faixas de valores de certas propriedades para bem definir os diferentes tipos, sendo as principais, a pressão de vapor e a densidade [3].

A grande utilização de GLP em Santa Catarina se deve a posição de destaque da Indústria Cerâmica no contexto nacional e internacional. Com a futura utilização do gás natural no estado haverá uma opção de combustível menos poluente.

Para se alcançar temperaturas mais elevadas na combustão, os operadores de fornos e queimadores normalmente mantêm esses equipamentos funcionando com uma composição rica de combustível, onde incorre a combustão incompleta e demanda um alto consumo, além de contribuir com elevados índices de emissões de monóxido de carbono na atmosfera [4].

De maneira geral, a formação de  $\text{NO}_x$ , CO e  $\text{SO}_2$  e a emissão de material particulado constituem um problema para as empresas que utilizam fornos ou queimadores de fonte fixa em seus processos de produção.

Os óxidos de nitrogênio –  $\text{NO}_x$  – são gases poluentes que contribuem para a formação da chuva ácida, poluição fotoquímica do ar e o ataque à camada de ozônio, além de problemas relacionados à saúde humana como bronquite, pneumonia e susceptibilidade a infecções viróticas [5]. Um ser humano exposto a uma concentração de  $\text{NO}_2$  de 500 ppm ou mais, durante poucos meses, desenvolve edema pulmonar agudo, acarretando morte em 48 horas. O NO é considerado bem menos tóxico que o  $\text{NO}_2$ . Sua ação poluente só se manifesta quando inalado em grandes quantidades. Nestas condições provoca no homem rápido desenvolvimento de cianose pela combinação direta com a hemoglobina do sangue, resultando em progressiva depressão do sistema nervoso central, em

convulsão asfíxica e em repentina paralisia central [6]. Normalmente, não se encontra NO na natureza em altas concentrações, mesmo em atmosferas bastante poluídas, devido à sua rápida oxidação [7].

O monóxido de carbono – CO – é um gás altamente tóxico e não perceptível pelo ser humano por ser inodoro e incolor. Seu maior problema é ser cumulativo e degenerativo no organismo reagindo com a hemoglobina do sangue e matando a célula em um período relativamente pequeno de tempo [8]. Além disso, CO não queimado significa perda de energia.

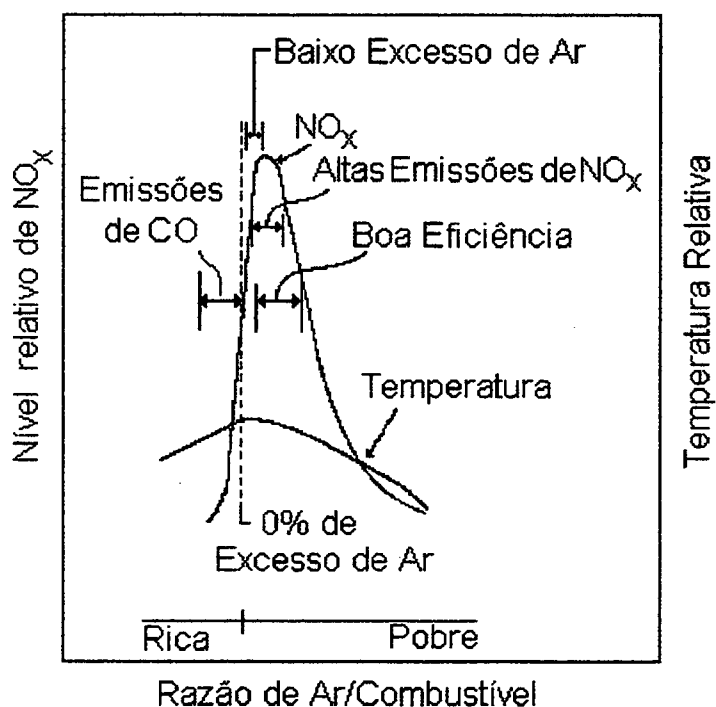
Existem duas maneiras de se controlar as emissões: agindo no tratamento dos gases de exaustão (pós-combustão), ou agindo sobre o sistema de mistura (pré-combustão).

As tecnologias mais recentes de tratamento dos gases de exaustão utilizam reagentes em regimes e temperaturas específicas para decompor o  $\text{NO}_x$ , com ou sem o uso de catalisadores. As instalações de unidades de controle de pós-combustão são muito eficientes, porém caras [4].

O controle na pré-combustão exige técnicas que abrangem desde ajustes manuais de fluxos de combustível/comburente até tecnologias mais sofisticadas como a recirculação dos gases de combustão [4].

Uma solução que viabiliza um consumo reduzido de combustível e proporciona baixas emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, é a operação dos fornos na região de baixo excesso de ar. O alto excesso de ar prejudica o funcionamento dos fornos e queimadores criando uma atmosfera muito oxidante, porém quando esse excesso é mínimo, verifica-se um baixo índice de emissão de óxidos de nitrogênio [9].

A Figura 1 mostra a curva de emissão de  $\text{NO}_x$  e a curva de temperatura relativa, bem como a faixa que corresponde ao baixo excesso de ar.



**Figura 1 – Níveis de Emissão de  $\text{NO}_x$  para Queimadores de Fonte Fixa (em Relação ao Percentual de Ar Teórico ) [9]**

A importância do monitoramento, diagnóstico e controle das emissões (principalmente de  $\text{NO}_x$ ) está relacionada principalmente com o controle da poluição, que age causando desde irritações respiratórias até problemas de chuvas ácidas.

A regulamentação das emissões atmosféricas tem se destacado por suas ações restritivas de mercado e tem servido de fomento para instituições de preservação ambiental cada vez mais ativas.

O objetivo desse trabalho foi estudar o gerenciamento do processo de combustão através do controle de emissões gasosas e analisar a influência da composição do GLP e um combustível gasoso nessas emissões e na eficiência do processo, relacionando os resultados da planta de bancada com os do forno do processo industrial.

## *Capítulo 2*

### *Revisão Bibliográfica*

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 O Processo de Combustão

As reações de combustão ocorrem quando os elementos em um combustível misturam-se com o oxigênio para produzir calor. É, na verdade, uma explosão controlada. Todos os combustíveis fósseis, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, consistem basicamente de componentes de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos). O enxofre e o nitrogênio estão muitas vezes também presente nesses combustíveis [10, 11].

A combinação do oxigênio com o hidrogênio resulta em um calor intenso e na formação de vapor d'água. Quando o carbono e o oxigênio combinam-se, há uma liberação de calor e a formação de compostos como monóxido e dióxido de carbono. O enxofre, presente geralmente de carvão mineral ou óleos combustíveis combinam-se com o oxigênio formando dióxido de enxofre e calor em pequena quantidade [7, 11].

Parte do carbono forma fuligem, devido a combustão incompleta. A coloração amarela de uma chama é essencialmente causada por partículas de carbono incandescentes, contidas no combustível.

Por definição, existem, basicamente, dois tipos de combustão [10]:

a) Completa: ocorre quando o grau de oxidação dos elementos do combustível atingem seu número máximo. Esse é sempre o objetivo a ser atingido, pois há maior liberação de energia. Com a combustão completa, o combustível é queimado com a maior eficiência de combustão com o mínimo de poluição.

b) Combustão Incompleta: ocorre quando todo o combustível é parcialmente oxidado, resultando na formação de CO, fuligem e fumaça.

A combustão nunca atinge 100% de eficiência, pois considera-se a presença de umidade e de substâncias inertes nos combustíveis. Os carvões de melhor qualidade, por exemplo, possuem 20% de substâncias inertes. Já a maioria dos óleos residuais possuem 10% e o gás natural possui cerca de 6% [7, 10].

### 2.1.1 Uso de Combustíveis Gasosos

Os combustíveis gasosos pelas suas características físico-químicas sofrem facilmente o processo de combustão.

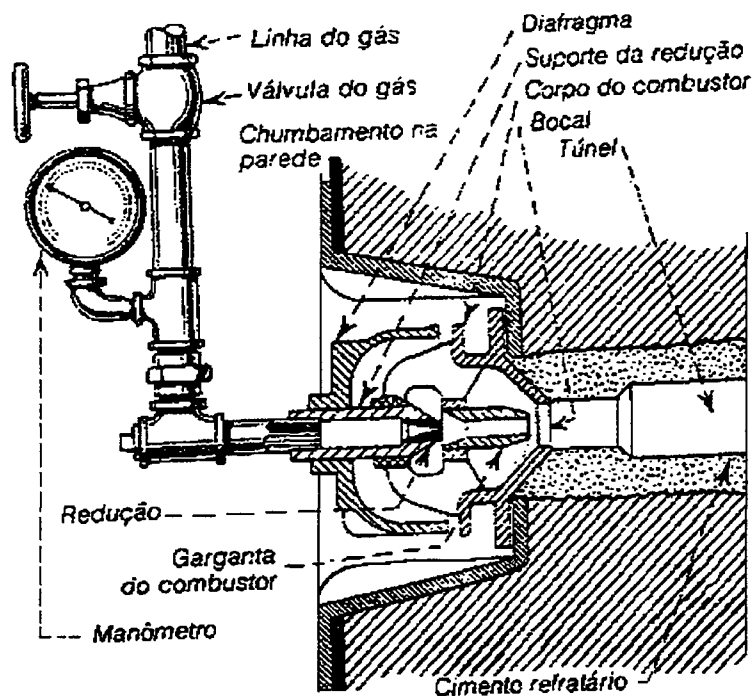
A combustão do gás ocorre de duas formas, dependendo do instante da mistura com o ar. Quando o gás e o ar são misturados antes da ignição, a queima ocorre por hidroxilação. Os hidrocarbonetos e o oxigênio formam compostos hidroxilados, que se transformam em aldeídos. Por adição de calor e de mais oxigênio formam  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Como o carbono é convertido em aldeídos nos estágios iniciais da mistura, há pouca ou nenhuma formação de fuligem.

Quando o gás e o oxigênio não são previamente misturados, o tempo de mistura é curto e tem-se ar secundário. A combustão ocorre então por craqueamento. Isto ocorre quando o oxigênio é adicionado aos hidrocarbonetos depois de serem aquecidos. Devido ao choque térmico, há uma decomposição dos hidrocarbonetos em carbono e hidrogênio, formando  $CO_2$  e  $H_2O$ , além de fuligem e negro-de-fumo [2].

Os queimadores com mistura prévia queimam por hidroxilação e são adotados em várias situações, com tiragem natural ou forçada, quando devem ser mantidas condições estipuladas em fornos. A velocidade de propagação da chama deve ser superada nos queimadores com mistura prévia, para evitar o retrocesso para o queimador [2].

O controle dos queimadores de gás é feito pelo ajuste do fluxo de gás nos queimadores a aspiração, ou pela regulação do fluxo de gás e do de ar separadamente [2].

A Figura 2 ilustra o esquema de um típico queimador a gás.



**Figura 2 – Esquema de um Queimador de um Forno Industrial [2]**

### 2.1.2 O Ar de Mistura

O oxigênio necessário para combustão é obtido, geralmente, do ar atmosférico, o qual é constituído, basicamente, por cerca de 21% em volume e 23% em massa. Cerca de 79% deste ar é  $N_2$  em volume e 77% em massa. Existe, ainda, traços de outros elementos.

O nitrogênio, embora inerte, reage com o oxigênio a altas temperaturas para formar o  $NO_x$ .

O ar necessário a combustão é classificado como [10]:

- Ar primário – misturado previamente com o combustível, controla a taxa de combustão, que determina a quantidade de combustível que pode ser queimado;

- Ar secundário – que envolve a chama, controla a eficiência da combustão controlando a queima de combustível na sua totalidade;

- Excesso de ar – é a quantidade de ar necessário que excede a quantidade mínima teórica necessária para queimar o combustível.

A necessidade de ar é baseada na composição de combustível a ser utilizado. Os combustíveis utilizados normalmente contêm nitrogênio, cinzas, oxigênio, enxofre, carbono e hidrogênio. O excesso de ar causa um resfriamento na chama. Algumas partículas de combustível que não se misturam com o oxigênio são eliminadas sem queima [11].

O gás natural contém proporcionalmente mais hidrogênio e menos carbono em peso que o óleo combustível nos produtos de combustão. Assim, tem-se mais vapor d'água com uma grande quantidade de calor liberado por unidade de volume. Deste modo, a eficiência da queima de gases é sempre maior que a obtida para líquidos.

A razão ar/combustível, para combustão, é a razão mássica ou volumétrica baseada na massa ou volume de oxigênio para uma dada massa ou volume de combustível.

A altitudes superiores a 915 metros, a densidade do oxigênio varia em proporções significativas e deve ser considerada.

Considerando a necessidade do ar, deve-se verificar sua dupla utilidade: o ar deve estar presente para que a combustão ocorra e deve também conduzir os gases do produto da combustão [10].

A pressão é necessária para que o ar se movimente no queimador. Desde a sua entrada no queimador é oferecida uma resistência quanto ao seu movimento (perda de carga) e esta pressão deve ser forte o suficiente para transpor essa resistência [10].



Com uma diferença de pressão positiva, o ar chega na zona de combustão pela boca do queimador à pressão suficiente para promover a combustão e expelir os produtos da combustão para a atmosfera contra a resistência do queimador. A zona de combustão tem, conseqüentemente, uma pressão acima da atmosférica.

Com uma pressão atmosférica, o ar chega à zona de combustão, porém a carga necessária para mover produtos da combustão através do queimador é criada pela saída da chaminé. Uma chaminé cria uma diferença de pressão negativa pela sua coluna de ar (pressão menor que a atmosférica) na zona de combustão [10].

Se a chaminé não puder garantir uma diferença de pressão negativa para expelir os produtos da combustão, então um ventilador de indução de carga deve ser utilizado para compensar a deficiência da chaminé no caso do queimador operar com uma carga negativa na zona de combustão.

Pode-se, portanto, considerar a perda de carga no interior do forno como uma variável importante na emissão de gases pela chaminé.

### 2.1.3 O Poder Calorífico

O poder calorífico é a quantidade de calor liberada por unidade de massa (Kcal/Kg) ou unidade de volume (Kcal/m<sup>3</sup>) de combustível, submetido à combustão completa, nas condições normais de temperatura e pressão.

O poder calorífico é superior, PCS, quando a água resultante da combustão, mais a água contida no combustível, encontram-se na exaustão, no estado de equilíbrio. Quando esta água se encontra no estado de vapor, tem-se o poder calorífico inferior, PCI. O poder calorífico inferior constitui a base real para comparação entre os combustíveis, mas, em geral, são os poderes caloríficos totais ou superiores os valores que são discriminados em tabelas oficiais [3].

## 2.2 Formação e Emissão de Óxidos de Nitrogênio em Processos de Combustão

Os óxidos de nitrogênio são formados durante processos de combustão, principalmente devido a reações químicas entre oxigênio atômico e nitrogênio. Os óxidos de nitrogênio são denominados, em termos gerais,  $\text{NO}_x$ , sendo que os mais comuns são o monóxido de nitrogênio (NO), com aproximadamente 95% do  $\text{NO}_x$ , e o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ). Em pequenas quantidades também há a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  [12, 13].

### 2.2.1 Mecanismos de Formação de NO na Chama

O óxido nítrico pode se formar por um dos três caminhos seguintes [14]:

- a) Nas altas temperaturas encontradas nas chamas,  $\text{N}_2$  do ar reage com oxigênio para formar NO (térmico);
- b) Quando o combustível contém nitrogênio, este é liberado à temperaturas relativamente baixas para formar NO (combustível);
- c) Alternativamente, se NO é formado por outros mecanismos diferentes dos apresentados, ele é referido como NO ativo – este origina-se principalmente de reações de radicais hidrocarbônicos, derivados do combustível, com  $\text{N}_2$ .

Na maior parte dos processos de combustão, o NO térmico é a fonte dominante de NO. Óleos residuais e carvão mineral freqüentemente contém quantidades significativas de compostos orgânicos de nitrogênio e, nesse caso, quando em suas queimas, fazem do NO combustível a mais importante fonte de NO [13, 14].

À temperaturas relativamente baixas, aproximadamente 1.000°C na combustão de carvão mineral em leito fluidizado, o NO combustível é a fonte dominante [13].

O NO ativo é formado, por exemplo, em chamas de difusão, onde os níveis de temperatura máximos são cerca de 1.300°C [15].

### 2.2.1.1 NO Térmico

O NO térmico forma-se da reação de nitrogênio atmosférico com oxigênio a altas temperaturas. À temperatura elevada faz com que a molécula de oxigênio, normalmente estável, dissocie-se em átomos reativos. Estes por sua vez atacam as moléculas de nitrogênio, que de outra forma estariam também estáveis [15].

As principais reações que governam a formação de NO térmico, durante a combustão de misturas ar-combustível, são dadas pelas equações de Zeldovich:



A velocidade do processo é determinada pelas reações diretas (1) e (2), que tornam-se importante somente em chamas mantidas a altas temperaturas, geralmente acima de 1.700°C, por tempo suficiente para produzir quantidades significativas de NO [15].

A velocidade de formação do NO é dada pela equação (4):

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \cdot k_1 \cdot [O] \cdot [N_2] \cdot \frac{1 - [NO]^2}{\frac{K \cdot [O_2] \cdot [N_2]}{1 + k_{-1} \cdot [NO]} + \frac{k_2 \cdot [O_2] + k_3 \cdot [OH]}{k_2 \cdot [O_2] + k_3 \cdot [OH]}} \quad (4)$$

Onde:

$k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ : constantes de velocidade para as reações diretas.

$k_{-1}$  e  $k_{-2}$ : constantes de velocidade para as reações reversas.

$K$ : constante de equilíbrio para a reação (5):  $K = \frac{K_1}{K_{-1}} \cdot \frac{K_2}{K_{-2}}$



As expressões da constante de velocidade para as equações de Zeldovich são dadas na Tabela 1 [16].

**Tabela 1 – Constantes de Velocidade para as Reações de Zeldovich**

Reação	Constante de Velocidade (m <sup>3</sup> /mol.s)	Temperatura (K)
a) $O + N_2 \rightarrow NO + N$	$7,6 \cdot 10^7 \cdot \exp(-38.000/T)$	2.000 – 5.000
b) $N + NO \rightarrow N_2 + O$	$1,6 \cdot 10^7$	300 – 3.000
c) $N + O_2 \rightarrow NO + O$	$6,4 \cdot 10^3 \cdot T \cdot \exp(-3.150/T)$	300 – 3.000
d) $O + NO \rightarrow O_2 + N$	$1,5 \cdot 10^3 \cdot T \cdot \exp(-19.500/T)$	1.000 – 3.000
e) $N + OH \rightarrow NO + H$	$3,3 \cdot 10^7$	300 – 2.500

A velocidade de formação do NO é muito maior do que a velocidade da maioria das reações de combustão e, portanto, a maior parte do NO é formado após o término da chama. Designando-se uma zona de pós-chama próxima da zona principal de reação, o processo de formação de NO pode ser desacoplado do processo de combustão e a velocidade de produção do NO é calculada assumindo que a concentração dos produtos de combustão esteja na concentração de equilíbrio [15]. Assim, o cálculo da velocidade de formação do NO é simplificado pela introdução dos valores de equilíbrio das concentrações de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O e OH na equação (1).

Na combustão de misturas pobres  $K_3(\text{OH})_{\text{eq.}} \ll K_2[\text{O}_2]_{\text{eq.}}$ , e para condições onde  $[\text{NO}] \ll [\text{NO}]_{\text{eq.}}$ , a equação (1) pode ser simplificada para:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \cdot K_1 \cdot [\text{O}]_{\text{eq.}} \cdot [\text{N}_2]_{\text{eq.}} \quad (6)$$

onde, a concentração de equilíbrio do átomo de O é dada por:

$$[\text{O}]_{\text{eq.}} = \frac{K_0}{(RT)^{1/2}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{eq.}}^{1/2} \quad (7)$$

onde  $K'$  é a constante de equilíbrio para a reação (8):

$$K' = 3,6 \cdot 10^3 \cdot \exp(-31.090/T) \text{ atm}^{1/2}$$



Assim, introduzindo o valor de  $K'$ , encontrado por Westenberg (1971), e o valor de  $K_1$ , dado na Tabela 1, tem-se [15]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 6 \cdot 10^{10} \cdot T_{\text{eq.}}^{0,5} \cdot \exp(-69.090/T_{\text{eq.}}) \cdot [\text{O}_2]_{\text{eq.}}^{0,5} \cdot [\text{N}_2]_{\text{eq.}} \quad \text{moles/cm}^3 \cdot \text{s} \quad (9)$$

Onde:

$T_{\text{eq.}}$  (K) é a temperatura de equilíbrio da reação (5).

Pela equação (8), constata-se que a máxima formação de NO será encontrada sob condições de altas temperaturas e concentrações de  $\text{O}_2$ .

### 2.2.1.2 NO Combustível

O NO combustível é formado durante a queima de combustíveis com nitrogênio quimicamente ligado. O teor de nitrogênio de combustíveis fósseis varia consideravelmente, sendo que nos destilados os teores mais altos são encontrados em frações asfálticas (até 2,0%, em massa) e, em destilados leves, o valor médio gira em torno de 0,2%, em massa. No caso de carvões os valores encontrados estão na faixa de 1,0 - 2,0%, em massa [15].

Os compostos orgânicos de nitrogênio presentes nos combustíveis sofrem decomposição térmica na zona de pré-aquecimento, resultando em outros de baixo peso molecular ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CN}$ , etc) cujas oxidações ocorrem em escala de tempo comparada à das reações de combustão.

A quantidade de combustível convertida a NO é fortemente dependente da estequiometria da chama. Quanto maior for o excesso de ar, maior será a conversão e somente levemente dependente da temperatura [15, 16]. Em condições de temperatura relativamente baixa, como ocorre na combustão de carvão em leito fluidizado, o NO combustível é a fonte dominante; aumentando a temperatura, a concentração de NO térmico aumenta até passar a ser a fonte dominante, a altas temperaturas.

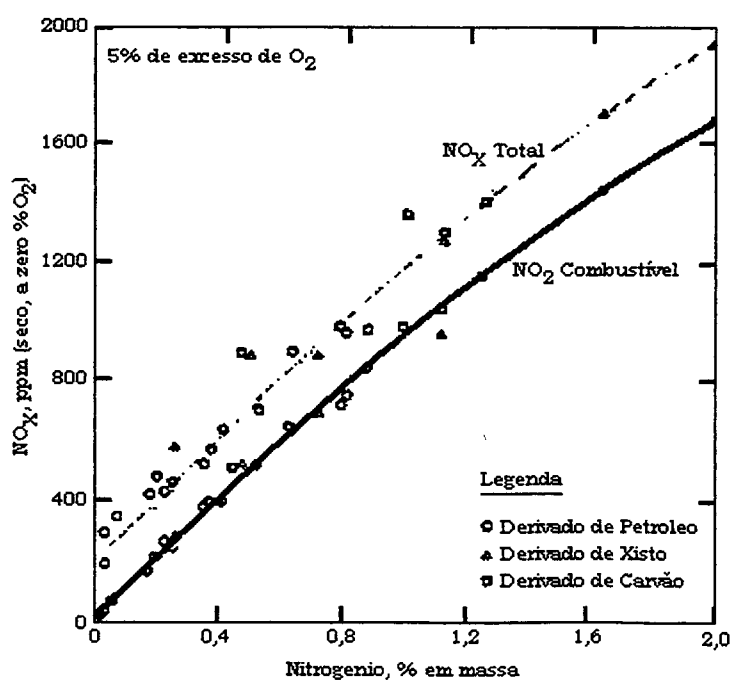
Fenimore (1972) [15] e De Soete (1975) [16] propuseram mecanismos pelos quais os compostos de nitrogênio do combustível reagem inicialmente para formar compostos intermediários de nitrogênio, por pirólise ou reação com o combustível. Os produtos intermediários reagem via duas séries de reações competitivas: reações com espécies contendo oxigênio para formar NO (10) a (15) e reações com NO para formar  $\text{N}_2$  (16).





A primeira série de reações predomina em condições de chama pobre em combustível e a segunda série quando a mistura ar/combustível for rica.

Os coeficientes cinéticos dos mecanismos acima dependem da natureza do nitrogênio combustível e da mistura. A Figura 3 mostra experimentos em que o NO combustível foi responsável por boa parte do NO total formado. Um estudo recente apontou o NO combustível como responsável por 50% do total do NO formado na combustão de um óleo residual e cerca de 80% do NO total na queima de um carvão [15].



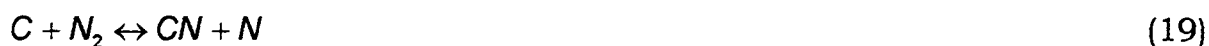
**Figura 3 – Emissões de NO<sub>x</sub> na Combustão de Líquidos [15]**

### 2.2.1.3 NO Ativo

Os experimentos de alguns investigadores mostraram que substanciais concentrações de NO podem ser formadas sem serem atribuídas ao NO térmico ou ao NO combustível.

O termo “NO ativo” vem do inglês “*prompt NO*” e foi usado pela primeira vez por Fenimore [15] em 1971, para designar o NO formado na frente de chama, ou seja, na região da chama, próximo à parte luminosa, onde ocorrem grande parte das reações de combustão. A formação de NO ativo, segundo Fenimore [15], dá-se através de um mecanismo específico, através do qual o NO é gerado a partir do nitrogênio molecular em reações com radicais hidrocarbônicos (por exemplo, CH, C<sub>2</sub>, C, etc); a existência dele é limitada ao estágio inicial da chama.

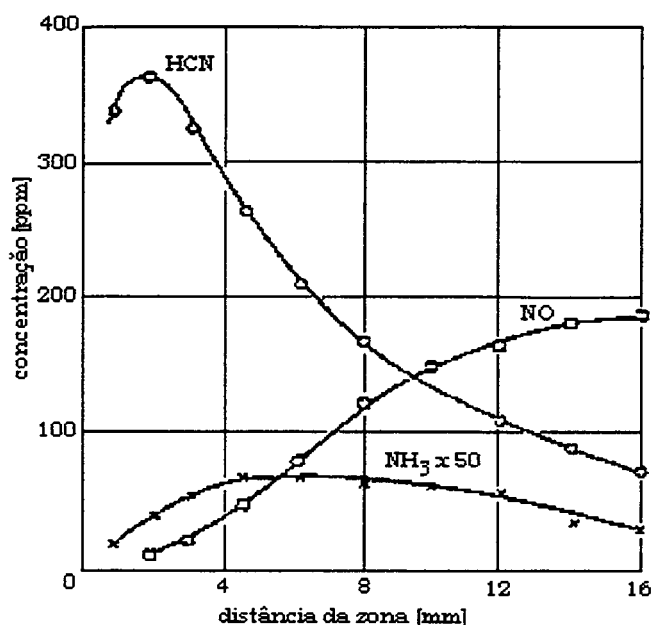
Ainda há composições quanto ao modo como o NO ativo é formado. No entanto, em geral, concorda-se com Fenimore [15]. Pela teoria de De Soete [16] o mecanismo envolve a formação de um intermediário, o grupo CN, a partir do qual o NO ativo é formado. Assim, inicialmente, formam-se os radicais CN e HCN :



e na seqüência, CN, HCN e N são oxidados a NO.

Este comportamento é confirmado por vários experimentos que mostraram altas concentrações de HCN perto da zona de reação e uma rápida queda de HCN associada a um rápido aumento de NO. Um desses experimentos é mostrado na Figura 4.





**Figura 4 – Perfis de Concentrações em Chamas Ricas [14]**

As principais características do NO ativo são [15]:

- Absoluta dependência da presença de hidrocarbonetos – Chamas de  $H_2$  e  $CO$ , por exemplo, não produzem NO ativo;
- Relativa independência da temperatura, tipo de combustível e ritmo de mistura – Hayhurst e Vince (1980) mostraram que, em chamas estequiométricas, os níveis de NO ativo são da ordem de 50-90 ppm, o equivalente a 1,5-1,9kg  $NO_2$ /ton de combustível; aumentos de temperatura de 1.600 para 2.050°C não afetaram significativamente os níveis de NO; aumento na razão de equivalência, definida como sendo igual a  $1/\lambda$  (21), de 0,9 para 2,0 também não produziram alterações nos níveis de NO ativo; em chamas pobres, os níveis de NO ativo são desprezíveis;

$$\lambda = \frac{\text{massa de ar utilizado}}{\text{massa de ar estequiométrico}} \quad (21)$$

- c) Independência do tempo de residência – Não considerando as chamas muito ricas e com temperaturas relativamente baixas, onde pode ocorrer um equilíbrio da concentração de NO, tempos de residência suficientemente longos podem levar à destruição do NO, através das reações:



### 2.2.2 Mecanismos de Formação de NO<sub>2</sub> na Chama

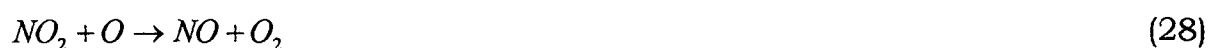
Geralmente as concentrações de NO<sub>2</sub> em gases de combustão são negligenciáveis comparadas com as concentrações de NO, contudo grandes concentrações de NO<sub>2</sub> podem se formar na zona de combustão. Apenas boa parte é seguida por subsequente conversão de NO<sub>2</sub> a NO [15, 16].

Nota-se uma maior concentração de NO<sub>2</sub> nas regiões iniciais das chamas, de temperaturas entre 800 e 1.000°C, antes das regiões de formação do NO ativo. Esta posição coincide com a região de pico de HO<sub>2</sub>. Assim, o mecanismo proposto é que em chamas de hidrocarbonetos, onde há a formação de NO ativo, este por difusão atinja a região de pico do HO<sub>2</sub> e reaja para formar NO<sub>2</sub>, ou seja:



Em chamas de hidrogênio, por exemplo, o NO<sub>2</sub> não é gerado pois não há formação de NO ativo e a formação de NO térmico depende do mecanismo de Zeldovich, que é muito lento [15].

O NO<sub>2</sub> é consumido pela reação (27) com hidrogênio e, eventualmente, em chamas pobres em combustível, pela reação (28) com oxigênio.



Portanto, basicamente a formação de NO<sub>2</sub> é controlada pelas concentrações e pela velocidade de formação do NO ativo, assim como pelas concentrações de HO<sub>2</sub> e H [16].

Além disso, parece haver evidências da formação de NO<sub>2</sub> na interface da chama com o ar frio circundante. Nessa região também se observa uma concentração acentuada de HO<sub>2</sub>, sendo que entre 800 e 900°C verificam-se valores de pico de NO<sub>2</sub> e HO<sub>2</sub>.

Para este caso as reações de formação e decomposição de NO<sub>2</sub> são as mesmas já apontadas, sendo que, quando a temperatura do gás de combustão diminui aparece também a reação (29) de decomposição.



## 2.3 Técnicas para o Controle de NO<sub>x</sub> em Fontes Fixas

O controle das emissões de NO<sub>x</sub> pode ser dado em dois níveis. O primeiro orienta a remoção física ou química de NO<sub>x</sub> dos gases efluentes, com ou sem o uso de catalisadores. O segundo sugere que as técnicas utilizadas para o controle das emissões de NO<sub>x</sub> operem através da inibição da formação de NO<sub>x</sub> na fonte.

A formação de NO<sub>x</sub> pode ser reduzida, basicamente, pela:

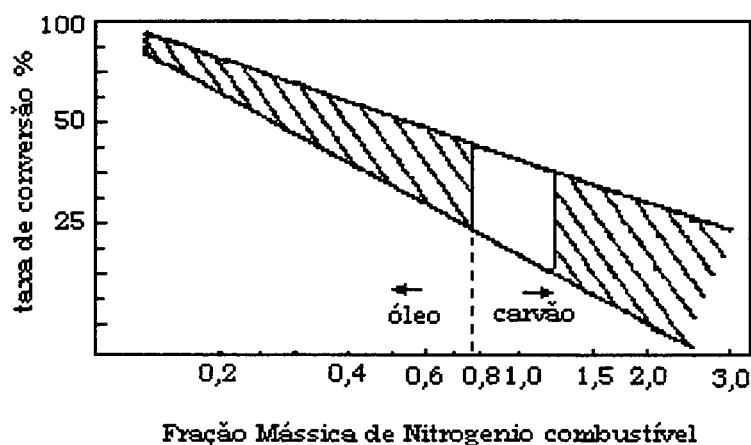
- redução do teor de nitrogênio ou oxigênio à temperatura de pico;
- redução da temperatura de pico e do tempo de residência na zona de combustão;

Isto pode ser obtido pelo uso de combustíveis com baixo teor de nitrogênio ou através de modificações no processo de combustão [17].

### 2.3.1 Uso de Combustíveis com Baixo Teor de Nitrogênio

O uso de combustíveis provenientes do petróleo e do carvão mineral no Brasil deve-se ao seu baixo custo e abundância em reservas mundiais. Contudo, na queima, ambos tendem a gerar quantidades significativas de NO combustível a medida que possuem teores de nitrogênio relativamente altos em suas composições. Isso ocorre mesmo considerando que a porcentagem de conversão de nitrogênio do combustível a NO combustível diminui com o aumento do teor de nitrogênio do combustível (Figura 5).

A remoção prévia do nitrogênio do combustível é tecnicamente possível, porém não é economicamente atraente [17].



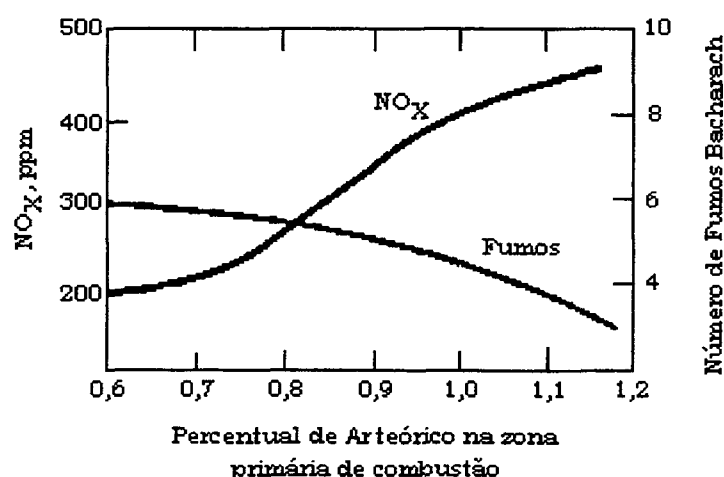
**Figura 5 - Influência do Teor de Nitrogênio do Combustível na Formação de NO**

### 2.3.2 Modificações no Processo de Combustão

As modificações no processo seguem como alternativas e são ajustadas para cada caso específico. Algumas no entanto, podem contemplar mais do que uma modificação como é o caso da recirculação interna e externa dos gases de combustão que causa uma diminuição da temperatura na zona de queima [17].

#### 2.3.2.1 Combustão com Baixo Excesso de Ar

Através desta técnica a formação de NO<sub>x</sub> térmico e combustível diminui [17]. Alguns experimentos mostram que a redução do excesso de ar ao mínimo, ou seja, a um menor valor de excesso de ar para que haja combustão completa (sem emissão de CO e fuligem pela chaminé), pode causar reduções de 17 a 38% no teor de NO<sub>x</sub>. A Figura 6 ilustra a influência deste parâmetro [18].

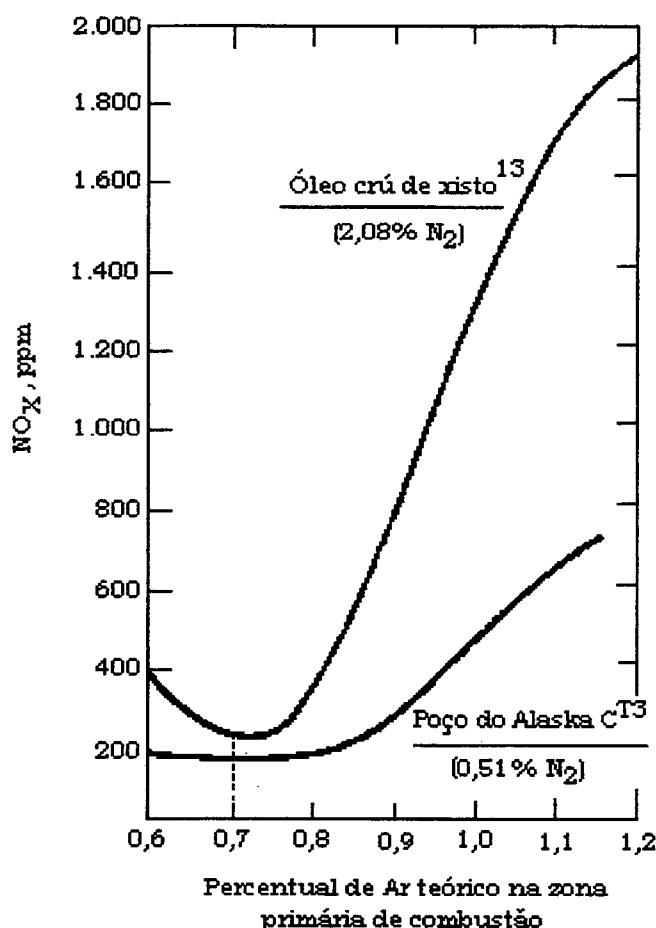


**Figura 6 - Influência do Excesso de Ar na Emissão de NO<sub>x</sub>**

#### 2.3.2.2 Combustão Estagiada

A combustão estagiada se baseia na operação de uma zona de combustão primária rica em combustível com pouca disponibilidade de O<sub>2</sub> (normalmente, cerca de 70% do ar estequiométrico) como é mostrado na Figura 7 e baixa temperatura de pico, seguida pela injeção de ar secundário para completar a queima do combustível [18].

Na zona primária ocorre a liberação das espécies nitrogenadas do combustível. Sendo esta zona rica em combustível, a formação de NO térmico será inibida, assim como a formação de NO combustível a medida que nessas condições irão predominar as reações de decomposição do NO - reações (16). Nesta zona a temperatura não pode ser muito baixa, pois isso diminui a velocidade de liberação das espécies nitrogenadas e o tempo de residência da fase gasosa na zona primária rica. Assim, na zona secundária (ao ser injetado ar adicional), haverá espécies de nitrogênio convertendo-se a NO por oxidação - reações (10) a (15).

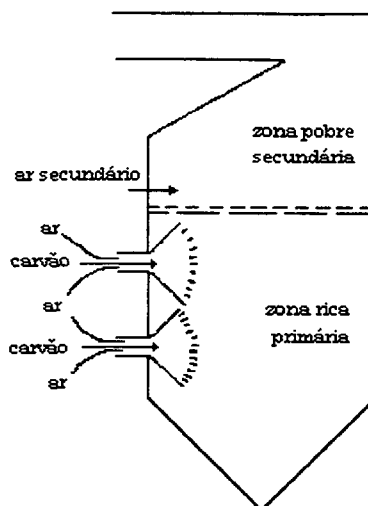


**Figura 7 – Efeito da Combustão Estagiada na Emissão de  $\text{NO}_x$  [18]**

No segundo estágio a formação de  $\text{NO}_x$  será inibida, basicamente, pelo efeito da baixa temperatura [19].

Esta técnica é altamente recomendada para combustão de líquidos com alto teor de nitrogênio e de carvão mineral pulverizado. No caso da queima de carvão pulverizado em uma caldeira de sistema de combustão tangencial, o efeito do estagiamento é conseguido suprimindo os queimadores com uma quantidade de ar abaixo do valor estequiométrico, de forma que no centro da caldeira se forma uma chama fortemente turbulenta, rica em combustível; acima da fileira superior

de queimadores, ar adicional é injetado para completar a combustão como é mostrado na Figura 8.



**Figura 8 – Sistema de Combustão Estagiada [19]**

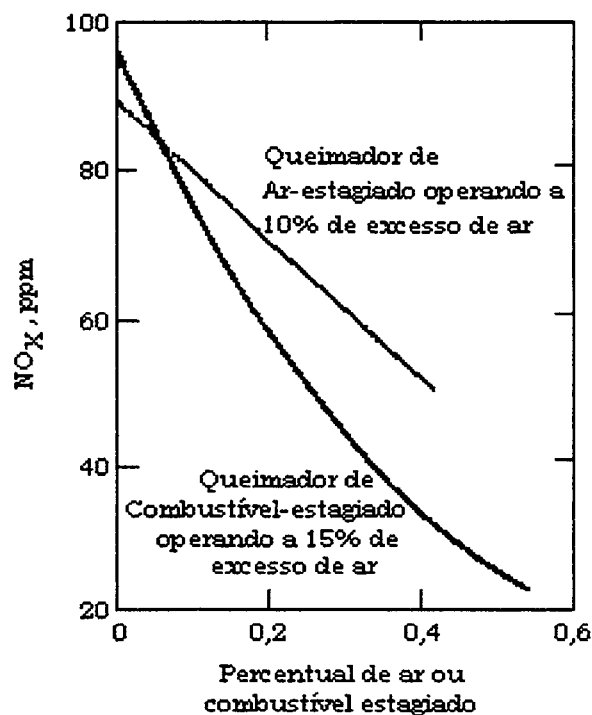
Alguns experimentos apontam esta técnica para a queima de carvão com níveis de redução de  $\text{NO}_x$  da ordem de 30 a 50%.

No caso da combustão de líquidos com alto teor de nitrogênio, o queimador adequado é aquele que, mantendo a relação ar-combustível, mantém a oxidação do nitrogênio a um mínimo, aplicando o conceito da mistura distribuída [19].

Tradicionalmente, a injeção de ar adicional é incorporada ao final da chama; porém, recentemente surgiram queimadores onde o fornecimento de combustível é estagiado, ao invés do de ar, obtendo, inclusive, maior eficiência, como pode ser visto pela Figura 9.

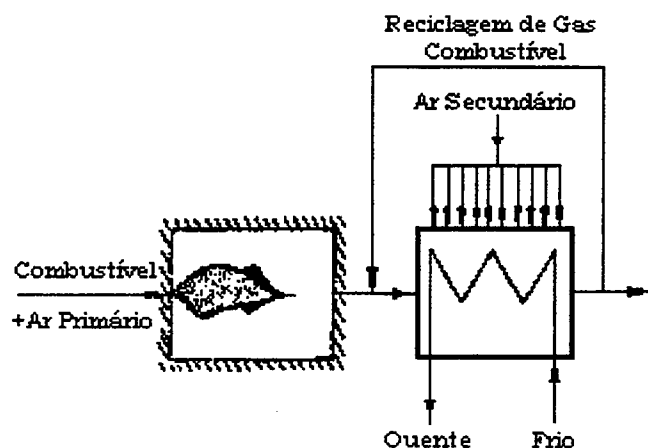
Neste queimador boa parte do NO formado na zona primária pobre é reduzida pela subsequente injeção de combustível na zona secundária rica, pois as reações do NO com os compostos nitrogenados liberados pela volatilização do combustível são favorecidas pelas reações (16).





**Figura 9 – Efeito do “Estagiamento” do Ar e do Combustível na Emissão de  $\text{NO}_x$**

A Figura 10 mostra o esquema simplificado de um queimador básico de baixa emissão de  $\text{NO}_x$ . Na Figura 10, a temperatura da zona primária é alta o suficiente e a estequiometria é a correta para que a concentração de compostos nitrogenados na saída seja próxima de zero. Dessa forma, na zona secundária, deve-se dar atenção ao nitrogênio molecular proveniente da zona anterior, fazendo com que a combustão ocorra a temperaturas baixas o suficiente para impedir a formação de  $\text{NO}$  térmico. Por isso, há extração de calor, o reciclo de gases de combustão e a adição distribuída do ar restante [20].

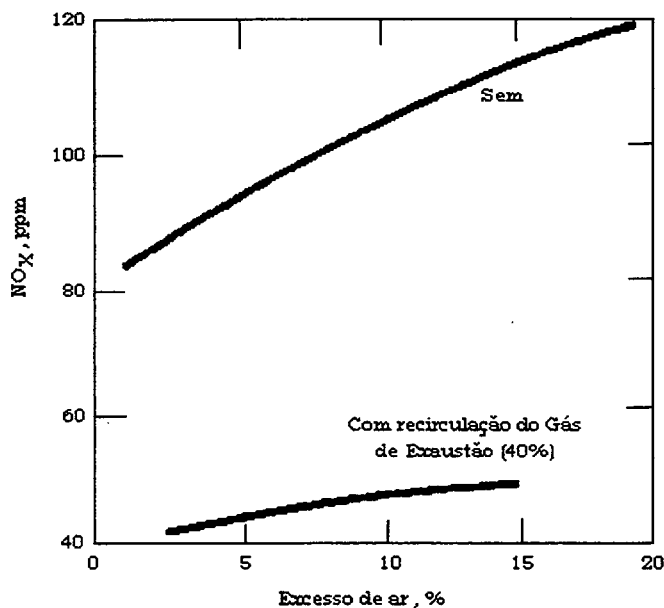


**Figura 10 – Esquema Simplificado de um Queimador de Baixa Emissão de NO<sub>x</sub>**

#### 2.3.2.3 Recirculação Interna ou Externa dos Gases de Combustão

A recirculação dos gases para a zona de combustão reduz a formação de NO a medida que abaixa a temperatura de pico da chama e dilui o oxigênio em excesso [20].

Com o método reduz-se, basicamente, o NO térmico, e sua aplicação é verificada com maior incidência em chamas de gás natural e de óleo com baixo teor de nitrogênio. Também conhecido com FGR (*Flue Gas Recirculation*). A Figura 11 ilustra a recirculação.



**Figura 11 – Influência da Recirculação dos Gases de Combustão na Emissão de  $\text{NO}_x$**

#### 2.3.2.4 Aumento da Temperatura de Pré-Aquecimento do Ar

Quanto maior a temperatura do ar injetado na zona de combustão, menor será a emissão de  $\text{NO}_x$ , pois diminuirá a temperatura de pico da chama. Esta técnica, apesar de desinteressante pelo aspecto de conservação de energia, inibe a formação de  $\text{NO}$  térmico [21].

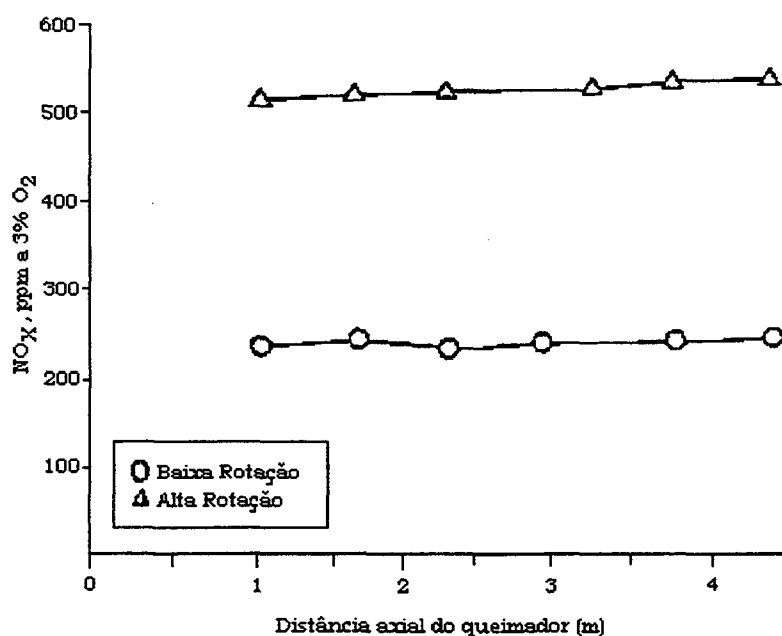
#### 2.3.2.5 Diminuição da Temperatura da Superfície Envolvente

Como já mencionado, para inibir a formação do  $\text{NO}$  térmico, a temperatura da chama não deve ser muito alta. No caso de caldeiras, a utilização de paredes d'água na zona de chama diminui a temperatura local por transporte de calor

convectivo e radiativo. No caso de fornos deve-se considerar as temperaturas de radiação da parede [22].

### 2.3.2.6 Diminuição do Índice de Rotação do Queimador

No caso da combustão de líquidos e de sólidos pulverizados, aumentando o índice de rotação do queimador, o teor de  $O_2$  na chama tende a se uniformizar, aumentando portanto a emissão de  $NO_x$ , já que regiões antes pobres em  $O_2$  passam a ter teores mais elevados deste componente. A Figura 12 ilustra este comportamento [22].



**Figura 12 – Influência do Índice de Rotação do Bico do Queimador na Emissão de  $NO_x$**

### 2.3.2.7 Combustão em Leito Fluidizado

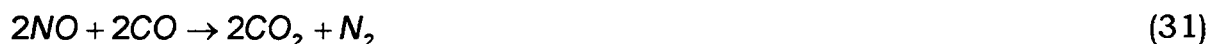
A combustão em leito fluidizado reduz a formação de  $\text{NO}_x$ , mesmo quando comparada com a queima estagiada, devido à menor temperatura de combustão, que inibe o NO térmico, e ao fato da quantidade de NO combustível formada na região de volatilização do leito, próxima à alimentação, ser em boa parte reduzida em outras regiões do leito, ou acima dele, por reações com o próprio combustível.

Dispositivos que permitam aumentar o tempo de residência das partículas carbonáceas acima do leito e a ação de reinjetar no leito as partículas arrastadas, são formas de reduzir a emissão de  $\text{NO}_x$ , pois favorecem a reação (30):



### 2.3.2.8 Uso de Aditivos

Atualmente se estudam a utilização de aditivos que venham a reduzir a emissão de  $\text{NO}_x$  nos vários sistemas de combustão existentes. Existem evidências que em sistemas onde existam grandes concentrações de partículas sólidas, finamente divididas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas, a emissão de  $\text{NO}_x$  é menor. Isso talvez se explique pela ocorrência da reação (31), que é, a altas temperaturas, catalisada pela área superficial adicional na câmara de combustão decorrente de existência de partículas sólidas [22].



Talvez seja por isso que os estudos caminham para a utilização de sólidos de pequeno tamanho como aditivo.

## *Capítulo 3*

### *Metodologia*

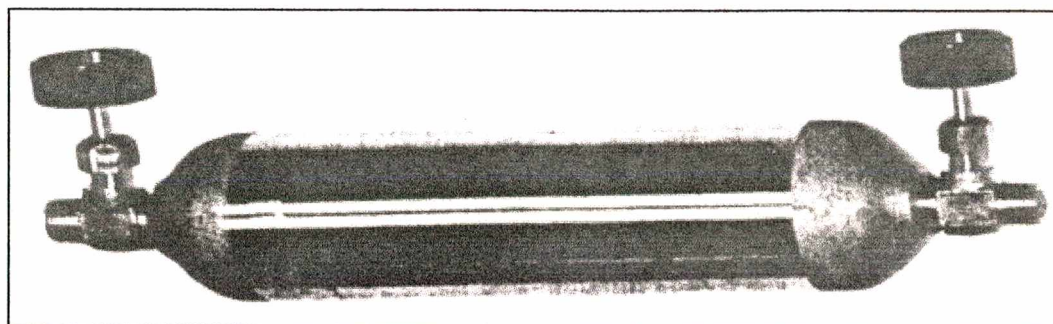
### 3 Metodologia

#### 3.1 Análise de Combustíveis

Durante o período de ensaios, coletou-se três amostras de GLP por semana em um mesmo horário fixo. O GLP líquido descarregado de caminhões vaporizava-se em uma caldeira e alimentava os fornos a uma pressão de aproximadamente 1,5 Kgf/cm<sup>2</sup>.

Foram coletadas, da linha de alimentação dos fornos, amostras de mistura GLP em ampolas de aço especiais, como mostrado na Figura 13, e estas enviadas ao LABORE I (Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos) no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para análise dos gases.

As ampolas seguiam especificações técnicas segundo a norma ASTM D 1145 [23]. Finalmente analisava-se a mistura de gás GLP por cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica, e seus resultados indicavam o percentual dos gases encontrados na amostra.



**Figura 13 – Ampola de Coleta de GLP [23]**

A composição do GLP obtida pela coluna 20% BIS (2-Metóxi Etileno) Adipate sobre Chromosorb P-AW do cromatógrafo (CG-35) em unidades de área (*counts*) foi analisada e calculada em porcentagem de mistura.

A Tabela 2 mostra as condições de operação da coluna para a análise do combustível.

**Tabela 2 – Condições de Operação da Coluna Cromatográfica**

Característica	Especificação
Comprimento de Coluna	9m
Temperatura da Coluna	22°C
Temperatura do Detector	90°C
Temperatura do Vaporizador	20°C
Corrente	250mA

Para a análise da amostra enviada pela empresa foi utilizado uma mistura padrão de GLP com certificação ISO 9001 fornecida pela empresa White Martins Gases Industriais S.A.

Injetou-se primeiramente na coluna cromatográfica a amostra padrão seguida pela amostra a ser analisada. Os resultados da análise foram repassados para uma planilha de cálculo, de onde obtinha-se a composição final do GLP em porcentagem. A partir de dados tabelados e da composição foram calculados a densidade, o poder calorífico e a razão Ar/Combustível.



### 3.1.1 Balanço de Massa

Considerando as reações básicas de combustão, foi possível determinar a quantidade de ar a ser consumido, bem como a quantidade de gases de exaustão produzidos a partir da reação de combustão.

Na Tabela 3 foram consideradas as equações básicas para queima estequiométrica do carbono e do hidrogênio a partir dos combustíveis identificados. A partir dos coeficientes estequiométricos da Tabela 3 foi possível obter a quantidade de ar necessária para a reação de combustão.

**Tabela 3 – Equações Básicas de Combustão do GLP**

$CH_4$	+	$2(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$CO_2$	+	$2 H_2O$	+	$7,52 N_2$
$C_2H_6$	+	$3,5(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$2 CO_2$	+	$3 H_2O$	+	$13,16 N_2$
$C_3H_6$	+	$4,5(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$3 CO_2$	+	$3 H_2O$	+	$16,92 N_2$
$C_3H_8$	+	$5(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$3 CO_2$	+	$4 H_2O$	+	$18,80 N_2$
$C_4H_8$	+	$6(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$4 CO_2$	+	$4 H_2O$	+	$22,56 N_2$
$C_4H_{10}$	+	$6,5(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$4 CO_2$	+	$5 H_2O$	+	$24,44 N_2$
$C_5H_{12}$	+	$8(O_2 + 3,76 N_2)$	$\rightarrow$	$5 CO_2$	+	$6 H_2O$	+	$30,08 N_2$

O cálculo da Razão Ar/Combustível leva em conta a estequiometria da reação do componente da mistura GLP. Na prática, a combustão quase sempre se processa com quantidade de ar diferente da estequiométrica. Com já foi definido na equação (21), tem-se o coeficiente de ar ( $\lambda$ ) como:

$$\lambda = \frac{\text{massa de ar utilizado}}{\text{massa de ar estequiométrico}} \quad (21)$$

Considera-se  $\lambda=1$  para combustão estequiométrica,  $\lambda>1$  para combustão com excesso de ar e  $\lambda<1$  para combustão incompleta (insuficiência de ar).

Nos processos industriais de combustão, a determinação de  $\lambda$  pode ser feita medindo as vazões mássicas (ou volumétricas no caso de gases) do combustível e do ar de combustão, utilizando a equação (21), desde que se conheça a massa de ar estequiométrica necessária [25].

Para os cálculos do balanço de massa, considerou-se a combustão completa ( $\lambda \geq 1$ ). A partir do coeficiente de ar ( $\lambda$ ), o analisador de gases PCA 35 calculou automaticamente o excesso de ar (EA) em base seca, mostrando os resultados da análise de gases de exaustão. O EA também pode ser calculado pela equação (32).

$$EA = 100 \cdot (\lambda - 1) \quad (32)$$

A Tabela 4 apresenta os resultados da composição de uma amostra de gás GLP.

**Tabela 4 – Resultados da Composição de um Gás GLP**

<b>Composição Química</b>	<b>% em Volume</b>
METANO	0,50
ETANO	1,00
PROPANO	45,00
PROPENO	20,00
ISOBUTANO	10,00
n-BUTANO	10,00
1-BUTENO	5,00
TRANS-2-BUTENO	4,00
CIS-2-BUTENO	4,00
PENTANOS	0,50
DENSIDADE [Kg/m <sup>3</sup> ]*	2,03
MOL [Kmol/Kg]*	47,92
PCI [Kcal/m <sup>3</sup> ]**	22.246,00
PCI [Kcal/Kg]**	10.976,00
A/C [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]***	25,31
<b>Propanos(%)</b>	<b>66,50</b>
<b>Butanos (%)</b>	<b>33,50</b>
<b>Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub></b>	<b>1,99</b>

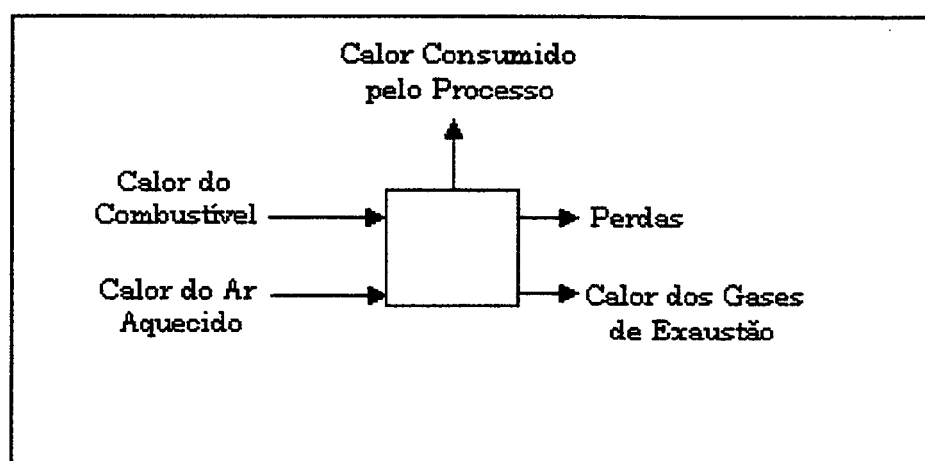
\* Determinados, teoricamente, a partir da composição química e dos valores tabelados de Densidade e poder Calorífico, referentes à norma ASTM 3588-81 (15,56°C e 760mmHg).

\*\* Determinados pela relação PCI(Kcal/m<sup>3</sup>)/Densidade(kg/m<sup>3</sup>).

\*\*\* Relação AR/COMBUSTÍVEL (Estequiométrica).

### 3.1.2 Balanço de Energia

A Figura 14 mostra o elemento de controle do balanço energético aplicado ao queimador de bancada.



**Figura 14 – Elemento de Controle do Balanço Energético**

O objetivo do balanço energético foi o de avaliar a quantidade de energia envolvida no processo e a eficiência aplicada [25]. A Tabela 5 descreve as etapas do balanço, onde  $Q$  é a energia em Kcal/h.

**Tabela 5 – Balanço Global de Energia**

---


$$Q_{SAIDA} + Perdas = Q_{ENTRADA}$$

$$Q_{ENTRADA} = Q_{GAS} + Q_{AR}$$

$$Q_{GAS} = \text{Quantidade de gás} \cdot \text{volume molar} \cdot PCI$$

$$Q_{AR} = \text{Vazão de ar} \cdot \text{Cap. Calorífica} \cdot \Delta T$$

---


$$Q_{SAIDA} = \text{Calor latente da água} + \text{Calor sensível do gás na chaminé}$$


---

Calculou-se também o poder calorífico a partir da quantidade de calor envolvida. A quantidade de calor do combustível é o produto entre a sua massa, capacidade calorífica e a diferença entre a temperatura de entrada e saída (33).

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$PCI = \frac{Q}{m} \quad e \quad Wobbé = \frac{PCI}{\sqrt{d_{relativa}}} \quad (33)$$

Onde:  $Q$  é a quantidade de calor do combustível [Kcal];

$m$  é a massa de combustível [kg];

$c$  é a capacidade calorífica do combustível [Kcal/Kg · °C];

$\Delta T$  é a diferença entre a temperatura de entrada (combustível) e de saída (gases de exaustão);

$PCI$  é o Poder Calorífico do Combustível [Kcal/kg].

A quantidade de calor latente da água e de calor sensível compõem a quantidade de calor de saída (chaminé) e podem ser descritas pela equações abaixo (34).

$$\text{Calor latente da água/Kg} = \frac{\text{moles de } H_2O}{\text{moles de gás}} \cdot PM_{\text{água}} \quad (34)$$

$$\text{Calor sensível} = \text{Cap. Calorífica do Gás de Exaustão} \cdot \Delta T \text{ (na chaminé)}$$

O cálculo da eficiência e da potência térmica foram utilizadas no programa CEGOE (item 3.2) e as equações (35) estão descritas abaixo.

$$\text{Eficiência} = \frac{Q_{\text{ENTRADA}} - Q_{\text{SAÍDA}}}{Q_{\text{ENTRADA}}} \quad (35)$$

$$\text{Potência Térmica} = PCI \cdot \text{Vazão de Gás}$$

### 3.2 Programa de Gerenciamento CEGOE

Para um melhor controle das variáveis envolvidas no processo de combustão foi desenvolvido, com base em uma planilha utilizada pela empresa, um programa de computador em linguagem Pascal utilizando como compilador o *software* Delphi 3.0®, acrescentando-se informações relativas as características físico-químicas do combustível fornecidas pelo LABORE I.

O programa de uma tela, tem como título **CEGOE** (**C**ontrol de **E**missões **G**asosas e **O**timização **E**nergética), e tem duas seções distintas.

A Figura 15 mostra a tela de apresentação de programa.

The screenshot displays the CEGOE software interface, titled "CEGOE - Controle de Emissões Gasosas e Otimização Energética para Queimadores de Fonte Fixa". The interface is divided into several sections:

- Composição do Combustível**: A list of fuel components with input fields for their percentages: Metano (1), Etano (45), Propano (20), Propeno (10), Isobutano (10), n-Butano (5), Buteno-1 (4), Buteno-2 Trans (4), Buteno-2 Cis (0,5), and Pentanos (100). There are "Confirmar" and "Cancelar" buttons. Below this, fields for "Densidade" (Kg/m³), "Poder Calorífico Inferior" (Volumétrico: kcal/m³, Mássico: kcal/kg), and "Razão Ar/Combustível" are present.
- Controle do Queimador**: Divided into "AR" and "Combustível" sub-sections.
  - AR**: Fields for "Em Excesso" (0 %), "Temperatura" (30 °C), and "Diâmetro do Orifício" (12 mm).
  - Combustível**: Fields for "Pressão" (145 mmH2O), "Temperatura" (25 °C), and "Diâmetro do Orifício" (3 mm).
  - A common field for "Temperatura de Saída dos Gases" (770 °C) is also shown.
  - "Confirmar" and "Cancelar" buttons are located below these fields.
- Resultados**: A list of calculated parameters with input fields: "Vazão do Combustível" (m³/h), "Vazão do Ar" (m³/h), "Pressão de Ar" (mmH2O), "Número de Wobbe" (kcal/h), "Potência Térmica" (kcal/h), "Calor Fornecido pelo Ar" (kcal/h), and "Eficiência da Combustão" (%).
- Gases de Exaustão**: Fields for "CO2" (%), "O2" (%), "H2O" (%), and "N2" (%).

At the bottom left, the text "LABORE I - UFSC, 1998" is displayed.

Figura 15 – Tela de apresentação - CEGOE

### 3.2.1 Primeira Seção - Composição do Combustível

Esta seção tem como dado de entrada a composição química do combustível. Embora os experimentos tenham sido realizados com misturas de GLP, o programa tem uma biblioteca para uma mistura que considera uma família de hidrocarbonetos leves, podendo ser utilizado para outras misturas.

Os cálculos desta seção seguem o mesmo padrão da planilha apresentada na Tabela 4 – Densidade ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ); Poder Calorífico Inferior ( $\text{Kcal}/\text{m}^3$  e em  $\text{Kcal}/\text{Kg}$ ) e Razão ar/combustível ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ), referentes à norma ASTM 3588-81 ( $15,56^\circ\text{C}$  e  $760\text{mmHg}$ ).

### 3.2.2 Segunda Seção - Controle do Queimador

O objetivo principal dessa seção é informar ao operador do forno a vazão de ar a ser introduzida na mistura ar/combustível a partir de uma informação prévia – o percentual de excesso de ar.

Com a variação do excesso de ar pode-se obter o ajuste com maior eficiência para determinada composição de combustível. O cálculo da eficiência da combustão que leva em conta a formação dos produtos da reação:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  (este último, quando houver excesso de ar) [24, 25].

O controle da vazão dos queimadores é feito por orifícios calibrados onde a diferença de pressão é medida em manômetros e as vazões de ar e combustível calculadas pelo programa para serem utilizadas nos balanços de massa e energia.

Os resultados fornecidos pelo programa seguem: Vazão do ar e do combustível ( $\text{m}^3/\text{h}$ ); Pressão do ar ( $\text{mmH}_2\text{O}$ ); Número de Wobbé ( $\text{Kcal}/\text{h}$ ); Potência Térmica ( $\text{Kcal}/\text{h}$ ); Calor Fornecido pelo ar ( $\text{Kcal}/\text{h}$ ) e a Eficiência da Combustão (%) [25].

O percentual da mistura de gases que compõe a exaustão do forno também pode ser calculado e então, mostrado do canto inferior direito da segunda seção.



### 3.3 Ensaios de Combustão

Os ensaios de combustão foram realizados nas dependências da Cerâmica Portobello S.A. em uma bancada experimental. Através desses ensaios foi possível analisar os produtos da combustão do GLP e controlar a entrada de ar e combustível variando suas vazões. O GLP utilizado nos experimentos foi o mesmo que alimentava os fornos cerâmicos.

Realizou-se experimentos com vazão de ar fixa, vazão de gás fixa e vazão total fixa para avaliar a influência da composição do GLP nas emissões de  $\text{NO}_x$  e CO.

Dentre as limitações de utilização do analisador de gases estava a faixa de temperatura (até  $1.000^\circ\text{C}$ ). Para seu melhor funcionamento e garantia de resultados confiáveis trabalhou-se a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$ .

A faixa de vazão utilizada foi de 19 a  $26 \text{ m}^3/\text{h}$  para o ar e 0,5 a  $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$  de combustível, respeitando as condições de operação do queimador.

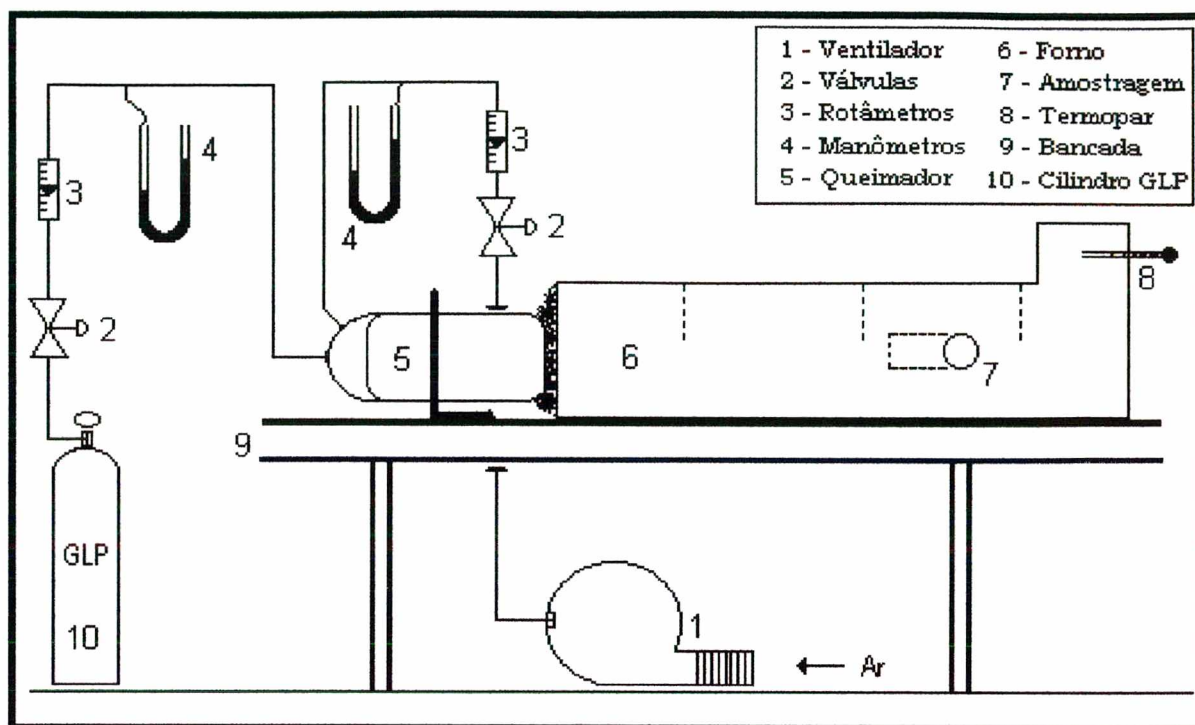
Um ponto de amostragem para a coleta de gases foi identificado para a temperatura requerida para os experimentos.

#### 3.3.1 Planta Experimental

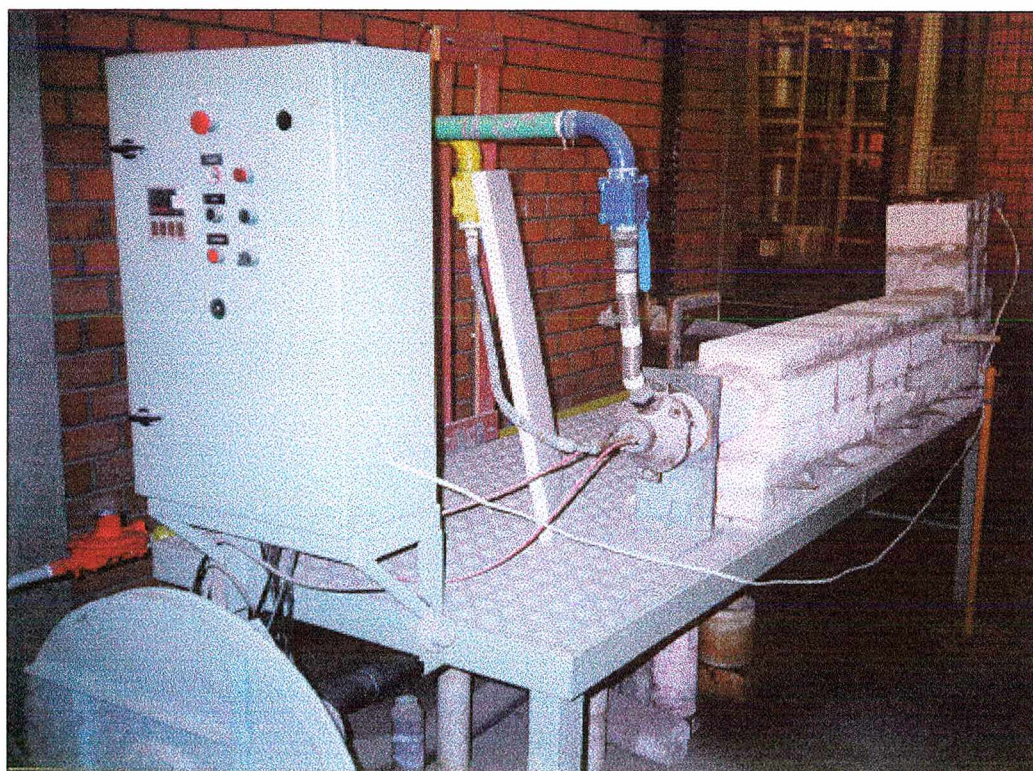
A bancada consistia de um queimador, idêntico ao utilizado nos fornos da fábrica, com duas alimentações: ar e combustível (GLP), conforme mostrado na Figuras 16 e 17. Na parte interna do queimador, o ar misturava-se com o combustível, as respectivas vazões volumétricas eram ajustadas através de suas pressões manométricas e verificadas em rotâmetros calibrados.

Uma centelha era acionada eletricamente para o início da reação.

A reação de combustão ocorria em um forno de bancada de 1,67m de comprimento e uma área superficial interna de  $107\text{cm}^2$ .



**Figura 16 – Esquema da Bancada Experimental (vista lateral)**



**Figura 17 – Foto da Planta Experimental**

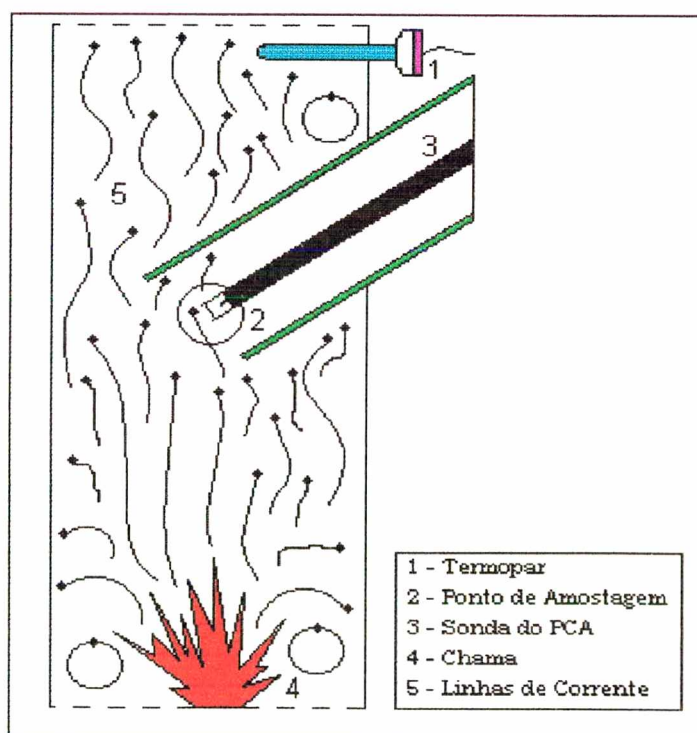


### 3.3.2 Procedimento Experimental

Inicialmente abria-se parcialmente a válvula de ar regulando-a para uma vazão baixa. Esse procedimento foi importante para se acender a chama. Assim, após o acionamento elétrico da centelha, abria-se lentamente a alimentação de combustível. Com a regulação manométrica, iniciava-se uma condição de queima bem próxima a estequiométrica (até então não calculada, pois desconhecia-se a composição do GLP) para a estabilização da temperatura. A estabilização da temperatura dos gases de saída ( $950^{\circ}\text{C}$ ) ocorria depois de um tempo de aproximadamente 1 hora. Após a estabilização do sistema, iniciava-se as análises dos gases de exaustão em períodos de 10 minutos.

O Analisador de Gases PCA 35 foi utilizado para um único ponto de amostragem, localizado a 1,30m da saída do queimador, onde coletou-se os gases de exaustão na faixa de temperatura próxima a  $950^{\circ}\text{C}$ .

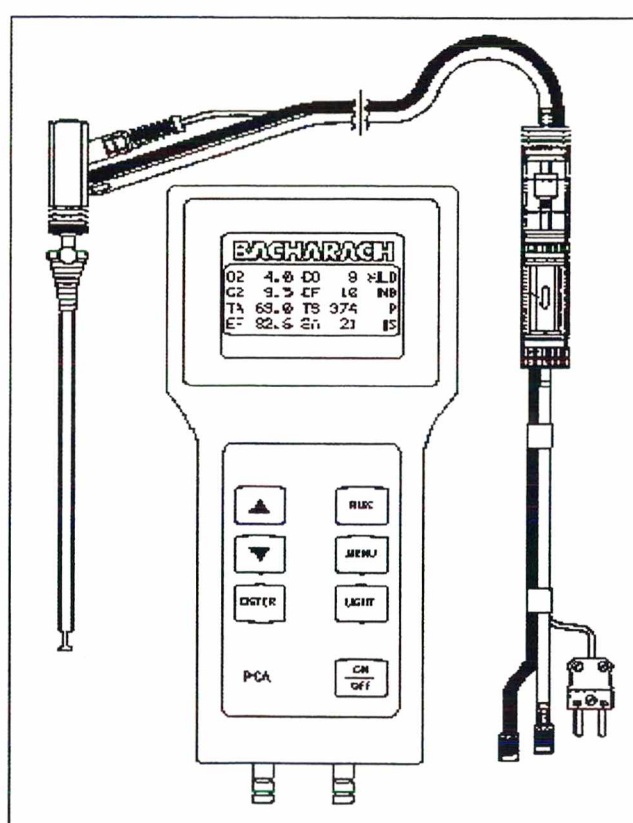
A Figura 18 ilustra a condição do experimento.



**Figura 18 – Vista Superior do Ponto de Amostragem**

Como mostrado na Figura 18, a posição da sonda metálica do PCA 35 a cerca de 45° da superfície do forno. O esquema apresentado na Figura 18 também mostra a posição do termopar, a posição da chama, o ponto de coleta da sonda e a expressão do comportamento das linhas de corrente dos gases de exaustão.

A Figura 19 mostra o Analisador de Gases Modelo PCA 35 da Bacharach™.



**Figura 19 – Analisador de Gases Portátil (Modelo PCA 35 – Marca Bacharach™) [6]**

Os resultados foram reportados para tabelas e analisados através de gráficos seguindo a variação da composição. Os resultados estão discutidos no Capítulo 4.

A Tabela 6 mostra a disposição dos resultados do analisador portátil [6].

**Tabela 6 – Medidas Realizadas pelo Analisador Portátil**

<b>Medida</b>	<b>Formato</b>	<b>Código</b>
Teor de Oxigênio	%	O2
Teor de Dióxido de Carbono	%	C2
Temperatura Ambiente	°C	TA
Eficiência	%	EF
Teor de CO	ppm	CO
Teor de NO <sub>x</sub>	ppm	NX
Temperatura de Saída	°C	TS
Excesso de Ar	%	EA

A análise da composição química do combustível foi realizada no LABORE I e sua composição foi transferida para um programa de computador (CEGOE, desenvolvido em linguagem Pascal para o compilador Delphi 3.0<sup>®</sup>). Este programa, mostrado no item 3.2, calculava a vazão da entrada de ar a partir do excesso de ar e da vazão estabelecida para o GLP. Com a medida da temperatura, o programa calculava também a eficiência do processo de combustão [24].

Esse procedimento foi realizado durante três meses para atingir uma faixa de amostragem representativa nas variações de composição do GLP durante sua utilização no processo.

Os ensaios foram realizados de modo a atender a variação da composição e as diferentes vazões de ar (estequiometria, excesso e insuficiência de ar).



### 3.4 Fontes de Erro

Das várias fontes de erros presentes em pesquisas experimentais constatou-se que esses erros foram aplicados a duas classes globais. A primeira inclui os erros decorrentes das condições experimentais e a segunda classe trata dos erros da análise do GLP.

Para as medidas de temperatura contou-se com uma precisão de cerca de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  considerando a temperatura medida no termopar (lida no painel de controle) e a do termoadutor-K do analisador de gases.

Os fluxos volumétricos do ar de entrada bem como do GLP foram medidos por rotâmetros calibrados para as temperaturas de entrada e o controle de suas medidas foi realizado utilizando-se manômetros. O erro médio calculado foi de  $\pm 0,01\text{m}^3/\text{h}$  para uma pressão manométrica de  $10\text{mmHg}$ .

As análises de GLP estiveram sujeitas a erros propagados desde a coleta nos tanques até a injeção de amostras no cromatógrafo. Por isso houve uma padronização do tempo de coleta (mesmo horário e abertura da ampola por determinado tempo) evitando assim o arraste de mais ou menos frações pesadas para o interior da ampola. A remoção do gás para dentro da seringa e para a coluna do cromatógrafo também foi padronizada.

A utilização de misturas padrão e a aferição do cromatógrafo também contribuíram para a propagação de erros. Os desvios das misturas se aproximaram a 1% nos seus valores.

As análises dos gases de exaustão do ensaio de combustão foram realizadas pelo analisador de gases, porém o ponto de medida foi de extrema importância em função do seu deslocamento radial e axial.

Determinou-se apenas um ponto de coleta no interior do forno para as medidas. Outros pontos foram escolhidos para a verificação da composição dos gases e a discrepância máxima foi de 10%. Em relação ao teor dos gases analisados foi possível verificar as reações no interior do forno.

## *Capítulo 4*

### *Resultados e Discussão*

## 4 Resultados e Discussão

As emissões gasosas provenientes da combustão dependem, basicamente, de três fatores: temperatura, natureza do combustível e condições de operação [26]. Esses fatores estão envolvidos em conjunto, porém devem ser analisados e discutidos separadamente para uma melhor compreensão de seus papéis no fenômeno da combustão.

Uma das características mais importantes do processo cerâmico é a curva de queima. As temperaturas expressas na curva de queima são aplicadas ao processo e mantidas constantes, pois dessas temperaturas dependem as reações envolvidas no cozimento das matérias-primas [1].

O aumento da temperatura no interior do forno é causado pelo aumento da taxa de transferência de calor da chama para a parede refratária do mesmo [27]. Segundo Jones [27], a passagem de gases tangencialmente à camada limite da parede causa um aumento no coeficiente de transferência de calor.

A natureza do combustível também deve ser considerada quando pretende-se analisar as condições de operação de um queimador. Um queimador projetado para operar com um fluxo satisfatório de combustível pode ter problemas se o fluxo ou a composição variar, comprometendo o equipamento e provavelmente emitindo uma maior quantidade de gases poluentes, além de perdas significativas de energia no processo.

Durante os procedimentos experimentais, a temperatura foi mantida constante a cerca de 950°C enquanto avaliou-se a influência da variação da composição do combustível e a influência do excesso de ar nas emissões de NO<sub>x</sub> e CO para diferentes condições de operação.



Com o objetivo de se avaliar a influência dessa variação sobre a emissão de poluentes realizou-se diferentes experimentos com diferentes relações entre os hidrocarbonetos presentes na mistura do gás GLP.

O combustível utilizado no experimento foi o mesmo aplicado no processo de produção, e a variação de sua composição dependia do gás fornecido a empresa.

A soma da composição percentual do metano, etano, propano e propeno foi atribuída a  $C_3$  e a soma da composição percentual do isobutano, n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, isopentano e n-pentano (pentanos) foi atribuída a  $C_4$ . Através variação da Razão  $C_3/C_4$  foi possível considerar a variação da composição estudada.

Para um melhor diagnóstico do problema foi realizado, inicialmente, um levantamento da variação da composição do gás GLP durante três meses (Maio a Agosto de 1998).

Paralelamente, realizou-se ensaios de combustão em bancada com os gases coletados nos meses de Julho, Agosto e Outubro de 1998.

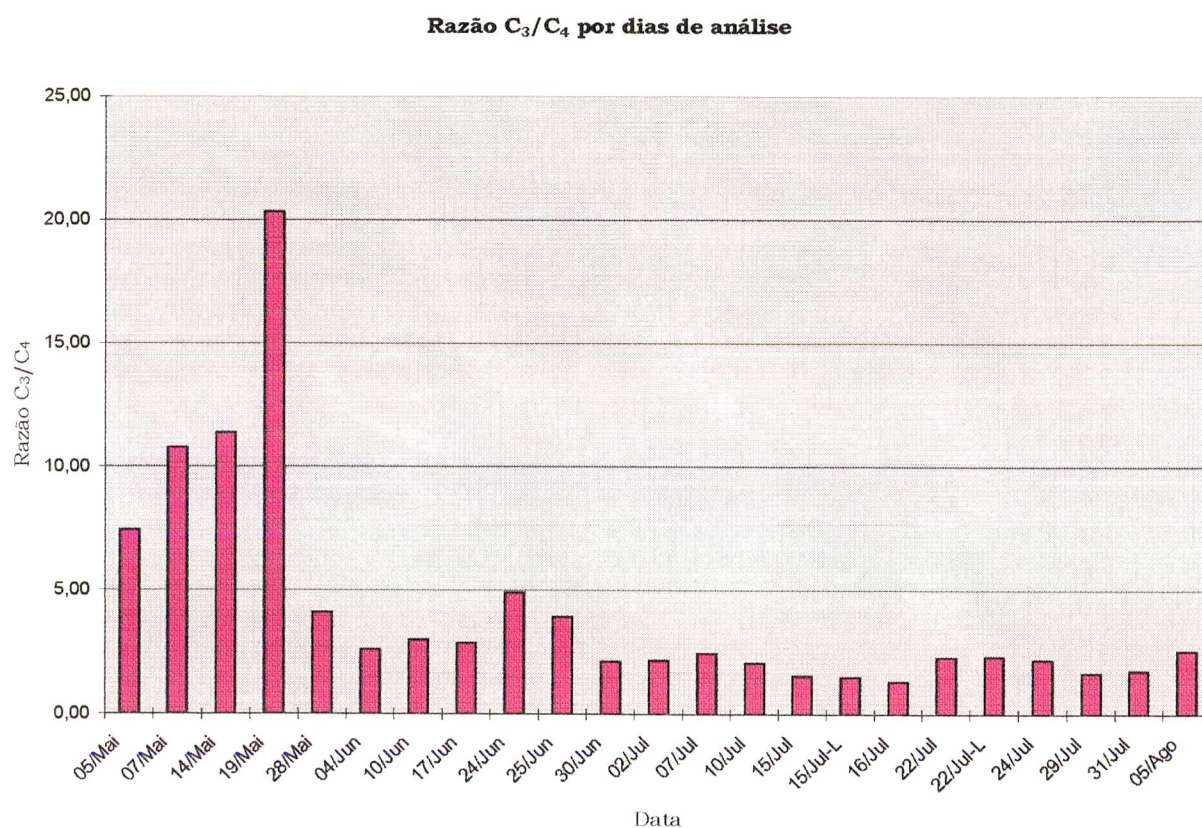
Com um acompanhamento periódico, com duas a três análises por semana, foi possível monitorar o combustível queimado e fazer uma avaliação da sua utilização no processo.

Esse diagnóstico foi fundamental no estudo da influência da Razão  $C_3/C_4$  nas emissões de  $NO_x$  e CO.

A Figura 20 apresenta um gráfico que mostra a variação da Razão  $C_3/C_4$  para valores entre 1,3 e 20,4 sugerindo uma diferença acentuada desses valores entre os dias de coleta.

Com os resultados apresentados no histograma da Figura 20 verificou-se diferenças de até 80% nas Razões  $C_3/C_4$  do gás GLP utilizado, em menos de uma semana. Essas diferenças podem causar dificuldades no controle do processo de combustão.

Há a necessidade de salientar que o valor para a Razão  $C_3/C_4$  de 20,4 calculado para o dia 19 de Maio representa uma exceção para o cotidiano do GLP utilizado no processo, mas sua identificação reforça a importância do controle periódico de sua composição.



**Figura 20 – Histórico do Acompanhamento de Análises de GLP**



#### 4.1 Influência da Razão $C_3/C_4$ nas Emissões de $NO_x$ e CO

Para se avaliar a influência da composição do gás GLP, medida através da Razão  $C_3/C_4$ , foram realizados experimentos através de uma condição onde mantinha-se fixa a vazão de gás.

Através da análise da composição do GLP e do programa CEGOE foi possível obter as pressões para os orifícios calibrados e regular a entrada dos fluxos de gás e ar no queimador de bancada.

Com o forno experimental em regime estável (temperatura constante e igual a  $950^{\circ}C$ ) foram coletadas amostras dos gases de exaustão e analisadas em períodos de 5 a 10 minutos. Os resultados das análises revelaram uma variação das emissões dos produtos gasosos com a composição do GLP.

Assim, estudou-se a influência da composição do gás para emissões de  $NO_x$  e CO.

##### 4.1.1 As Emissões de $NO_x$

Durante o processo da combustão, a formação de  $NO_x$  é proveniente da reação entre o nitrogênio e o oxigênio do ar a altas temperaturas.

As temperaturas medidas no interior dos fornos são diretamente dependentes das reações de combustão dos combustíveis utilizados. A sua composição, através do seu Poder Calorífico, define a quantidade de energia liberada durante a queima [28].

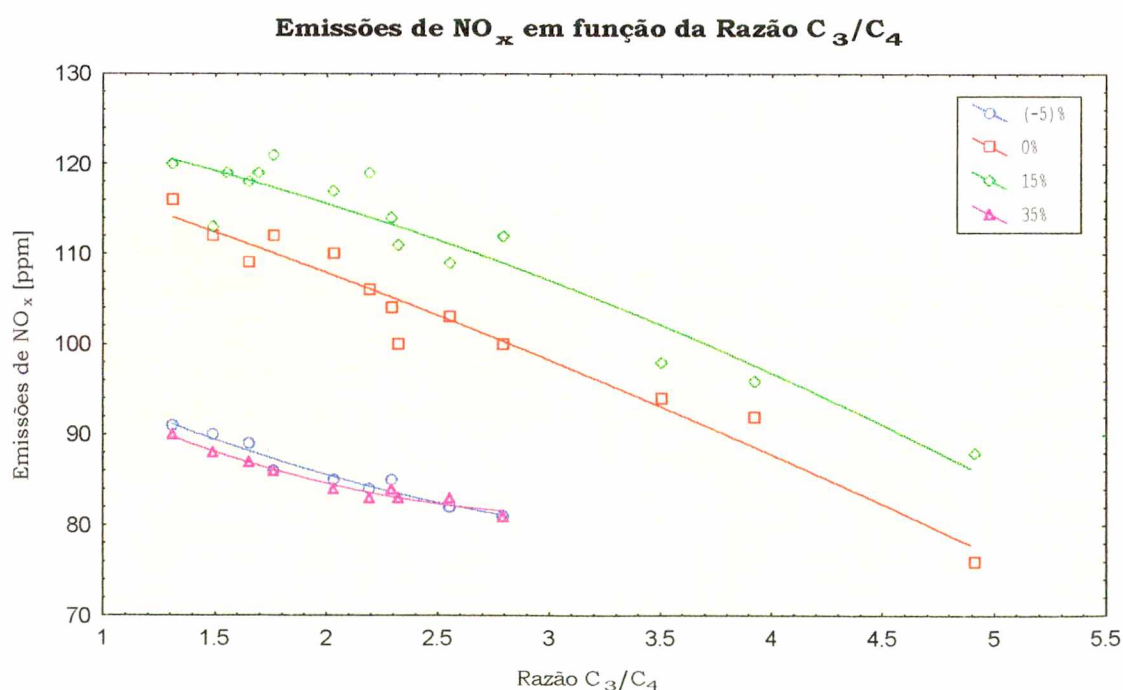
O calor gerado pelas reações influi no beneficiamento das matérias-primas e contribui para que a altas temperaturas, seja criada uma atmosfera favorável à emissão de  $NO_x$  [29].

A Figura 21 mostra as emissões de  $NO_x$  em função da Razão  $C_3/C_4$ . O gráfico apresenta quatro curvas, pois o mesmo experimento foi realizado para

diferentes misturas ar/combustível. A influência do excesso de ar é estudada no item 4.2.

Neste experimento utilizou-se uma vazão fixa de GLP de 0,75 m<sup>3</sup>/h e aumentando progressivamente a vazão de ar de cerca de 19 a 26 m<sup>3</sup>/h. Obteve-se, então, vários pontos (de -5% a 35% de excesso de ar). A identificação das emissões de NO<sub>x</sub> correspondentes ao nível de excesso de ar foi realizada posteriormente, pois os resultados da análise do GLP eram recebidas no dia seguinte. Assim, para cada experimento (com a composição de GLP específica do dia) obteve-se quatro pontos (um em cada curva). E com a variação da composição diária, obteve-se as curvas.

Os pontos mostram a quantidade de NO<sub>x</sub> emitido para diferentes níveis de excesso de ar em dependência da Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>.



**Figura 21 – Emissões de NO<sub>x</sub> [ppm] em função da Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>**

O valor (-5%) significa uma insuficiência de 5% de ar na mistura ar/combustível, ou seja, uma mistura rica. Esse experimento em atmosfera redutora foi importante para estudar a formação de CO, visto que sua emissão ocorre sob condições de combustão incompleta (item 4.2.1).

De acordo com a Figura 21, as emissões de NO<sub>x</sub> variam em uma faixa de Razões C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> entre 1,3 e 4,9. Esses valores compreendem variações de cerca de 57% a 83% de C<sub>3</sub>, onde se concentram as composições mais representativas no cotidiano do processo industrial.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 21 mostram a mesma tendência de redução nas emissões de NO<sub>x</sub> para diferentes Razões C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, independente do nível de excesso de ar.

Em todos os casos observou-se uma redução significativa da emissão de NO<sub>x</sub> para as misturas GLP cuja composição apresentava um teor mais elevado de propano e propeno (C<sub>3</sub>). Assim, para gases combustíveis mais pesados, as emissões de NO<sub>x</sub> verificadas foram mais altas.

A variação da composição do combustível modifica a condição de queima, pois a densidade específica ou relativa ao ar afeta a quantidade de calor a ser fornecida por um queimador tendo influência sobre a vazão pelo orifício calibrado [30].

Sob uma pressão constante, um gás com baixa densidade flui em maior quantidade através de um mesmo orifício do que um gás com densidade mais elevada.

Assim, se a densidade decresce, como o aumento da Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> por unidade de volume, o calor liberado pelo queimador aumenta. Uma quantidade maior de calor cria uma atmosfera de maior temperatura que favorece a emissão de NO<sub>x</sub>. Porém, na prática, há uma diminuição nas emissões de NO<sub>x</sub> para misturas mais leves que pode ser explicada pelo aumento do fluxo de combustível causado pela diferença de densidade e pela massa de ar necessária para que a combustão ocorra.



Para um combustível mais pesado utiliza-se uma quantidade maior de ar e conseqüentemente, mais nitrogênio, ocasionando assim maiores emissões de  $\text{NO}_x$  para Razões  $\text{C}_3/\text{C}_4$  menores.

Comparativamente, pode-se observar com o gráfico da Figura 21 que para níveis de 15% de excesso de ar, as emissões de  $\text{NO}_x$  são maiores. A influência do excesso de ar nas emissões de  $\text{NO}_x$  também foi discutido neste trabalho (item 4.2).

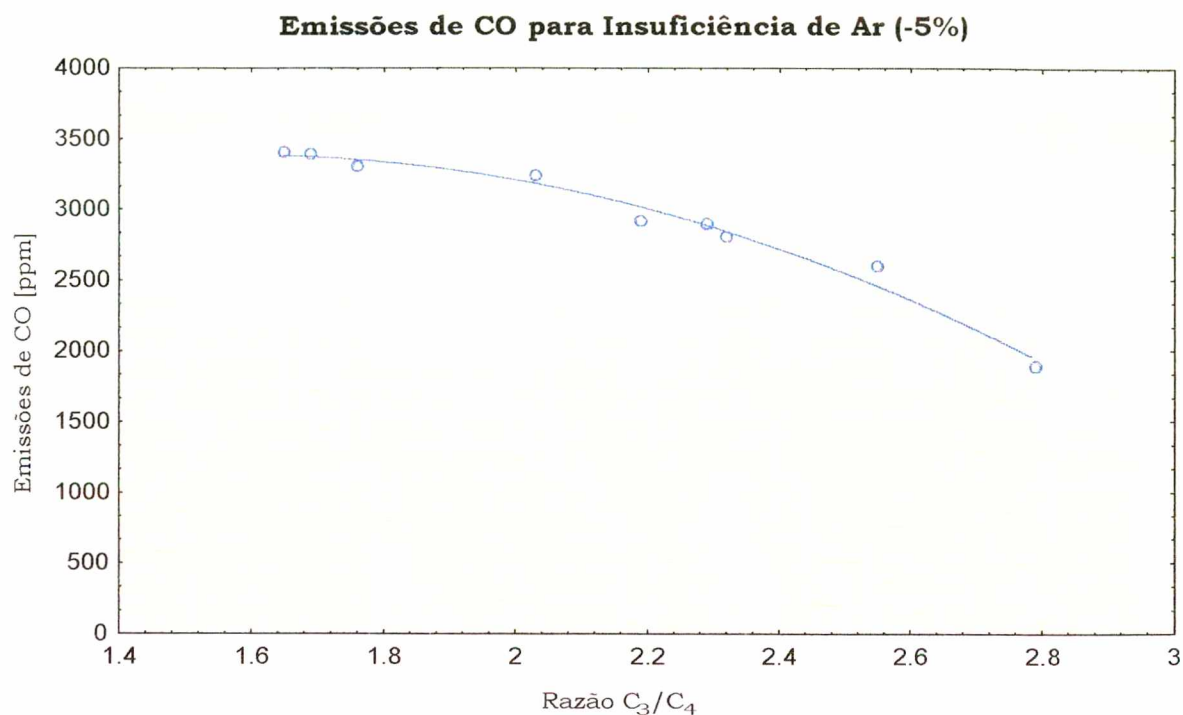
#### 4.1.2 As Emissões de CO

A formação de CO decorre da reação de oxidação parcial do carbono presente no combustível. Com a combustão completa, quase todo o CO proveniente da combustão é oxidado a  $\text{CO}_2$ . Com isso, as emissões de CO para misturas com excesso de ar são desprezíveis. Mesmo para misturas estequiométricas, valores de cerca de 2 a 8 ppm de CO foram medidos.

Traçando perfis de concentração, Jones [27] verificou que a distribuição das emissões de CO nos gases de exaustão dependia, basicamente, da razão ar/combustível empregada. Verificou, também, que uma das razões do aumento das emissões de CO era consequência do aumento no fluxo de combustível na reação de combustão.

Considerando esses aspectos, o experimento que foi realizado para verificar a influência da Razão  $\text{C}_3/\text{C}_4$  nas emissões de  $\text{NO}_x$  considerou apenas a condição de mistura com 5% de insuficiência de ar. Desta forma, quantidades significativas de CO foram obtidas, simulando, basicamente, um padrão de operacionalidade utilizado, muitas vezes, em queimadores cerâmicos. Este experimento foi o mesmo realizado para a medição do teor de  $\text{NO}_x$ , pois o analisador de gases permitia ambas medições simultaneamente. Para os níveis de excesso de ar (0 a 35%) a quantidade de CO era mínima e considerada desprezível.

A Figura 22 mostra as emissões de CO (ppm) em função da Razão  $\text{C}_3/\text{C}_4$ .



**Figura 22 – Emissões de CO [ppm] em função da Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>**

O comportamento da curva mostra um aumento nas emissões de CO para misturas de combustíveis com maior quantidade de butanos e butenos.

O aumento das emissões de CO para misturas GLP com alto teor de C<sub>4</sub> pode ser atribuído ao fato de o forno trabalhar com ar fixo. Para uma Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> menor, a falta de ar pode causar uma combustão com maior insuficiência de ar aumentando as emissões de CO e NO<sub>x</sub> também.

Foi observado uma redução de cerca de 40% nos níveis de emissão de CO onde foi utilizado uma mistura mais leve de GLP. Esses resultados reforçam que para combustíveis com maior teor de C<sub>3</sub>, a combustão ocorre de maneira mais completa.

Com a condição de operação do experimento de insuficiência de ar foi interessante comparar suas emissões com alguns padrões nacionais e internacionais.

O Conselho Britânico de Padrões de Emissões (*British Standard*) segue um critério de aceitação para as emissões de CO. Segundo esse critério a razão de CO/CO<sub>2</sub> deve ser menor que 0,02 para processo de combustão de qualquer natureza [31].

Comparando os resultados obtidos no trabalho tem-se, para as maiores emissões de CO (3.500ppm) nas condições de operacionalidade já mencionadas, valores para a Razão CO/CO<sub>2</sub> que não ultrapassaram a 0,03.

No Brasil, há um padrão de emissão para uma determinada carga térmica estabelecida. Como a unidade piloto (forno de bancada) apresenta apenas 23KW de potência operando a sua carga máxima, não haveria propósito comparar suas emissões ao padrão inferior a 70MW estabelecido pelo CONAMA [32]. Contudo, foram realizadas medidas experimentais em uma das chaminés de um forno cerâmico da unidade fabril e constatou-se valores cerca de 50% menores aos padrões estabelecidos (item 4.4).



## 4.2 Influência da Razão Ar/Combustível nas Emissões de NO<sub>x</sub>

Para um melhor aproveitamento do combustível utilizado no processo de combustão foi necessário um monitoramento da mistura ar/combustível. A Razão Ar/Combustível determina o ajuste estequiométrico e permite assim, identificar a quantidade de excesso de ar.

O excesso de ar exerce uma influência sobre as emissões de poluentes, assim como na energia utilizada no processo [33].

Para as emissões de CO, o excesso de ar mostra pouca relevância, que já para uma condição de operação estequiométrica há uma presença desprezível de CO nos gases de exaustão, pois praticamente todo o CO é oxidado a CO<sub>2</sub>.

Verificou-se, portanto, a influência do excesso de ar nas emissões de NO<sub>x</sub>. Os experimentos foram realizados a partir da reação estequiométrica (0% de excesso de ar).

Com o objetivo de comparar as emissões de NO<sub>x</sub> para diferentes níveis de excesso de ar e encontrar o percentual de máxima emissão, realizou-se um experimento cujos parâmetros e valores são apresentados na Tabela 7. Dois grupos de Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> foram identificados e seus resultados mostrados na Figura 23.

**Tabela 7 – Valores de Excesso de Ar e Emissões de NO<sub>x</sub>**

Excesso de Ar	Razão C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>			
	1,5		2,3	
	Vazão de Ar (m <sup>3</sup> /h)	Emissão de NO <sub>x</sub> (ppm)	Vazão de Ar (m <sup>3</sup> /h)	Emissão de NO <sub>x</sub> (ppm)
0%	19,22	102	19,61	66
15%	22,10	119	22,55	115
35%	25,95	85	26,47	94

Para a confecção da Tabela 7 alguns cálculos foram realizados. Para expressar o excesso de ar desejado no experimento foi calculada a vazão de ar ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) correspondente.

Considerando a variação diária da composição da mistura GLP foram utilizados dois grupos de composições. Assim, foi calculada uma média dos valores de  $C_3$  dos gases combustíveis e a divisão dos grupos segue a seguinte ordem:

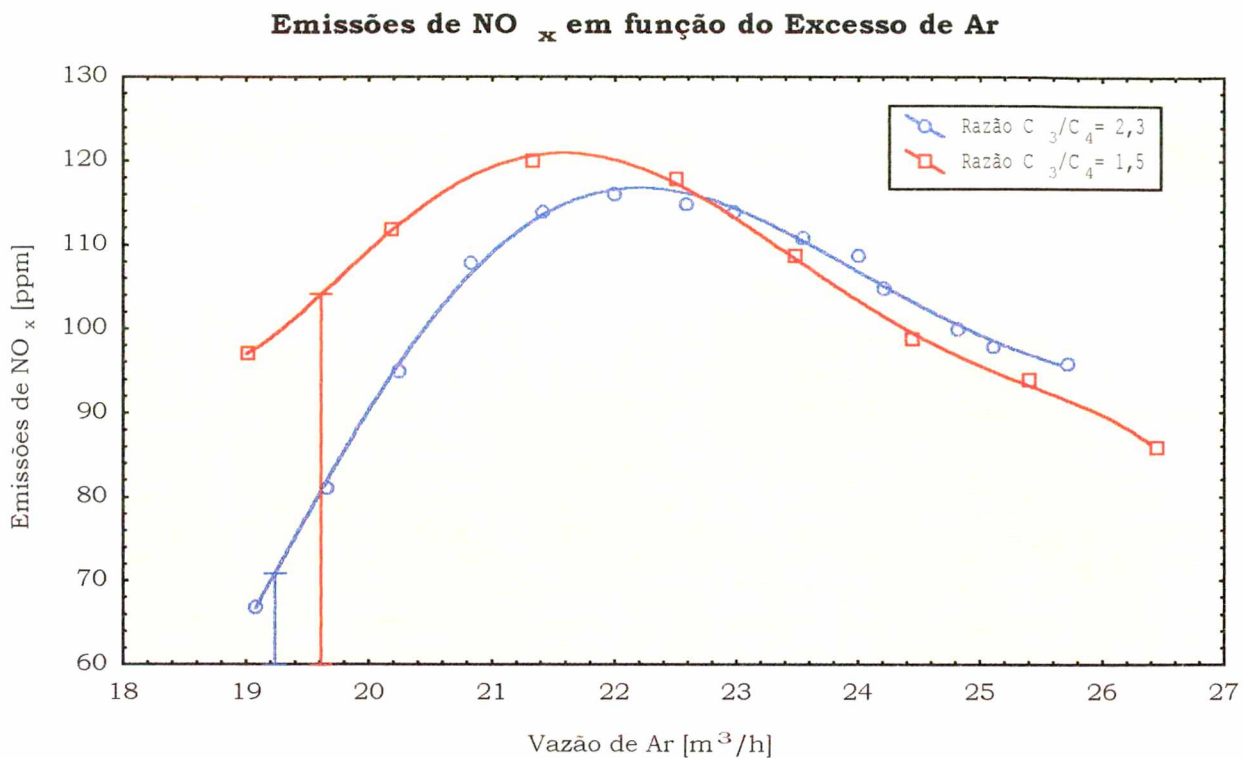
- a) Razão  $C_3/C_4$  entre 1,30 e 1,80 - Razão  $C_3/C_4 = 1,5$ .
- b) Razão  $C_3/C_4$  entre 1,81 e 4,90 - Razão  $C_3/C_4 = 2,3$ .

Tendo em vista o papel do excesso de ar na formação de  $\text{NO}_x$  manteve-se a vazão de GLP ( $0,77 \text{ m}^3/\text{h}$ ) e, em condições experimentais variou-se a vazão de ar desde sua relação estequiométrica até um excesso de ar de cerca de 40%.

As linhas pontilhadas perpendiculares indicam a posição de estequiometria para as misturas diferentes de GLP.

Na Figura 23 foram apresentados as emissões de  $\text{NO}_x$  em função da vazão de ar, para a faixa operacional do queimador utilizado.





**Figura 23 – Emissões de NO<sub>x</sub> (ppm) em função da Vazão de Ar (m³/h) para misturas GLP**

Este experimento foi realizado para dois combustíveis mantendo-se a vazão de combustível sempre fixa e variando-se a vazão de ar. Para vazões de ar abaixo de 19 m³/h a combustão ocorre em regime de grande insuficiência de ar, podendo causar uma retração da chama (*flashback* – velocidade da mistura ar/combustível é menor que a velocidade da chama).

Já para vazões acima de 26 m³/h o queimador trabalha com um grande excesso de ar e pode causar falhas no sistema de regulação de pressão (manômetros), ou extinguir a chama (*blow down* – velocidade da mistura ar/combustível é maior que a velocidade da chama) [34]. Isso pode ser minimizado pela redução do ar primário fornecido.

Os resultados da Figura 23 mostra a variação das emissões de  $\text{NO}_x$ . Dos resultados da Figura 23, verifica-se que, com um aumento da vazão de ar de 19 para 26  $\text{m}^3/\text{h}$ , as emissões de  $\text{NO}_x$  aumentam em mais de 30%.

Um grande excesso de ar, por exemplo 35%, resultou em um abaixamento da temperatura, diminuindo a velocidade das reações de combustão.

Dois outros efeitos podem, posteriormente, afetar o abaixamento da temperatura: primeiro, a extinção das reações de combustão em paredes relativamente frias. Segundo, a rápida mistura de novos produtos gasosos da combustão com o resíduo frio do ciclo anterior [30].

As grandes variações no excesso de ar observadas têm um efeito significativo na temperatura interna do forno, e isso ajuda a explicar a diminuição das emissões de  $\text{NO}_x$ .

Os resultados experimentais mostram que, para valores de cerca de 15% de excesso de ar teve-se emissões máximas de  $\text{NO}_x$  (110-120ppm).

Com o gráfico da Figura 23 verifica-se também uma pequena diferença entre as curvas de emissão de  $\text{NO}_x$  para vazões de ar, onde o excesso de ar é maior que 15% e esta diferença permanece constante para os valores medidos.

Para verificar essa tendência constante na emissão de  $\text{NO}_x$  para grandes excessos foi sugerido uma diluição dos gases de exaustão.

Com o objetivo de se verificar a variação das emissões de  $\text{NO}_x$  com o excesso de ar a partir das vazões de ar, realizou-se um outro experimento onde levou-se em conta uma vazão total fixa.

Considerando uma vazão total fixa de 21 $\text{m}^3/\text{h}$  e aumentando a relação entre as vazões (ar/combustível) pôde-se avaliar as emissões de  $\text{NO}_x$ . Neste experimento a vazão de combustível foi reduzida e a vazão de ar foi aumentada permitindo uma vazão total praticamente constante. Os valores do experimento são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Experimento de Vazão Total Fixa**

$V_{ar}$ [m <sup>3</sup> /h]	$V_{combustível}$ [m <sup>3</sup> /h]	$V_{total}$ [m <sup>3</sup> /h]	Razão $V_{ar}/V_{combustível}$	NO <sub>x</sub> [ppm]	Excesso de Ar [%]
20,33	0,77	21,10	26,40	66	3,6
20,41	0,71	21,12	28,75	72	9,8
20,50	0,67	21,17	30,60	76	14,8
20,62	0,58	21,20	35,55	73	21,7
20,73	0,50	21,23	41,46	69	29,1

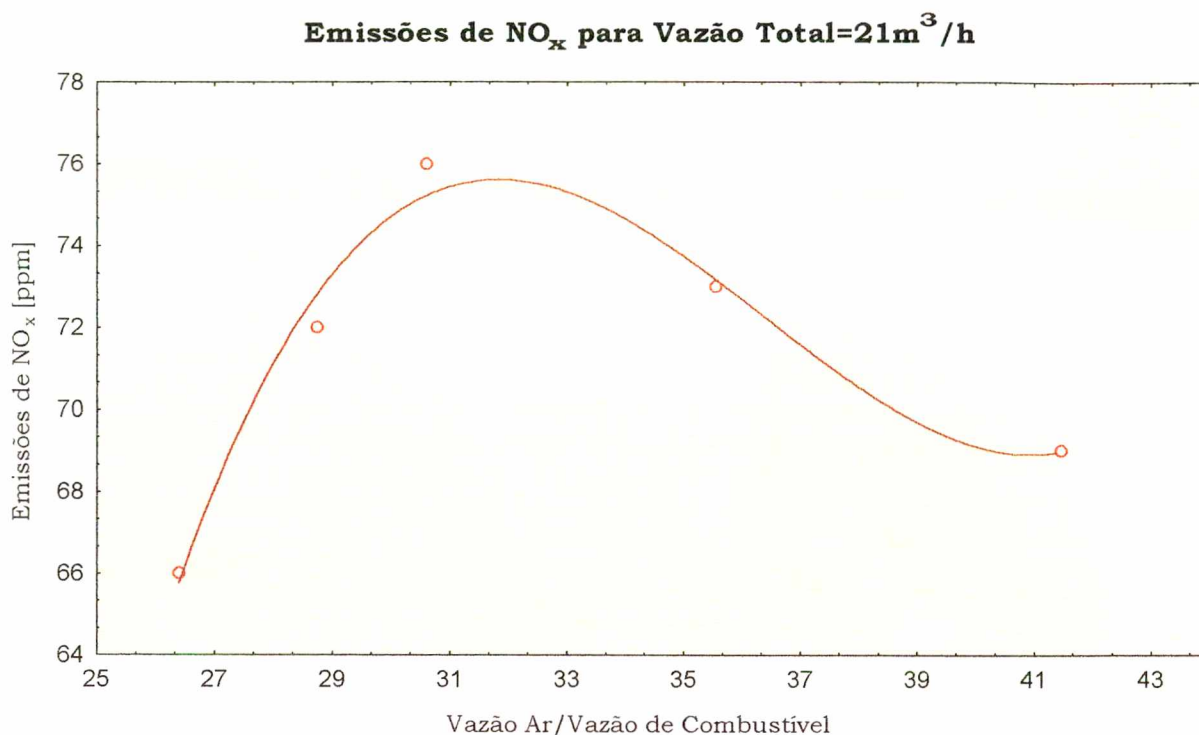
Com o fluxo total (ar e combustível) constante, variou-se a razão entre a vazão de ar e a vazão de combustível.

Com a diminuição do excesso de ar de 14,8 para 3,6% tem-se uma diminuição nas emissões de NO<sub>x</sub> de cerca de 15%.

A Figura 24 mostra o gráfico para os valores da Tabela 8 considerando as emissões de NO<sub>x</sub> para uma vazão total fixa em função da razão entre a vazão de ar e a vazão de combustível (Razão  $V_{ar}/V_{combustível}$ ).

Neste experimento, há uma variação proporcional da vazão do combustível e da vazão do ar, porém a vazão total é praticamente a mesma.





**Figura 24 – Emissões de NO<sub>x</sub> [ppm] em função da Razão de Vazão Ar/Combustível**

O comportamento da curva do gráfico da Figura 24 reflete a tendência de uma máxima emissão de NO<sub>x</sub> para um excesso de ar de cerca de 15% seguindo a mesma interpretação dos resultados obtidos por Huang [5].

Huang [5] realizou experimentos com hidrocarbonetos leves como metano e propano e, de acordo com esses experimentos, houve um aumento crescente das emissões de NO<sub>x</sub> para um baixo excesso de ar (até 25%) na zona de saturação (zona de queima com variação mínima de temperatura). Com cerca de 15% de excesso de ar há um aumento na velocidade da reação do nitrogênio e oxigênio do ar sem uma diminuição significativa da temperatura (fator importante para a formação de NO<sub>x</sub> na combustão de combustíveis gasosos). Com valores maiores que 15%, há uma manifestação de redução da temperatura de combustão e isso acarreta uma diminuição nas emissões de NO<sub>x</sub>.

Comparando o gráfico da Figura 23, onde manteve-se constante a vazão do combustível e variou-se apenas a vazão de ar, com o gráfico da Figura 24, onde o fluxo total é constante e variou-se a Razão  $V_{ar}/V_{combustível}$ , verifica-se uma tendência de estabilização na emissão de  $NO_x$  para grandes excessos de ar.

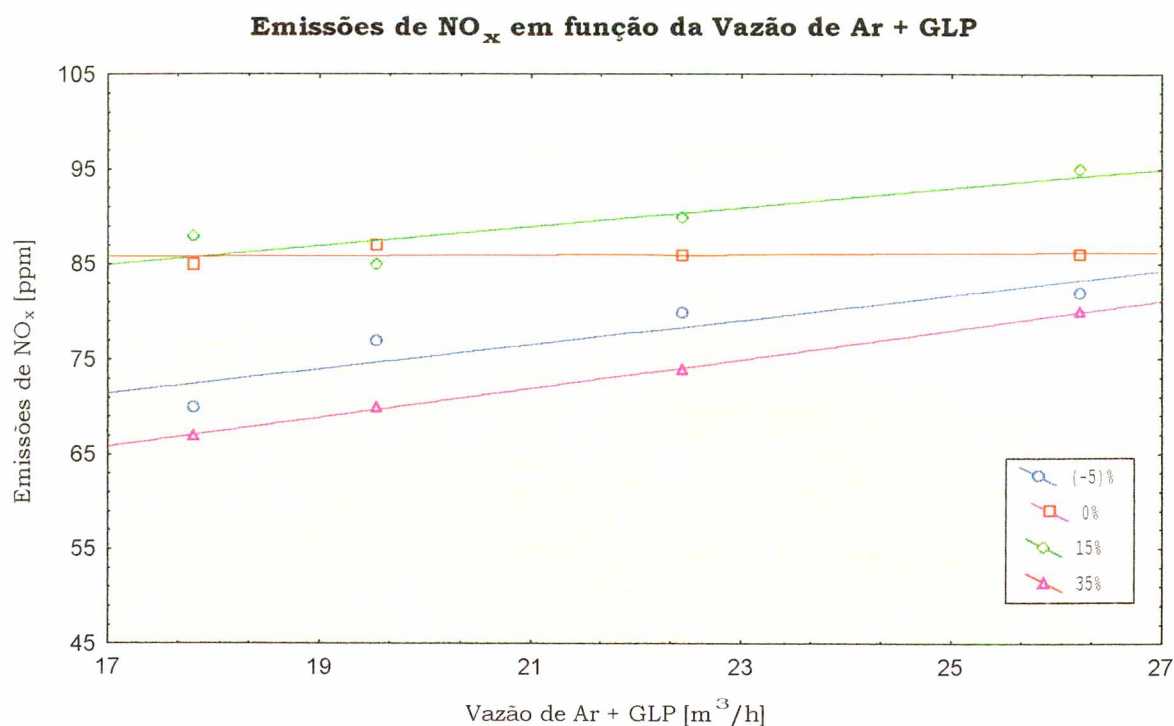
Para o cálculo da energia liberada há a necessidade de se considerar um sistema de combustão onde o ar e o combustível estão bem misturados, pois a vazão total na saída do queimador precisa ser considerada.

Jones [27] mostrou que, com seus queimadores bem misturados, existe um tempo definido entre a injeção do gás e do ar no queimador a uma pressão mínima no ciclo e na ignição pelos gases quentes remanescentes do ciclo anterior. Esses gases quentes de combustão confinaram-se a uma região de baixa corrente de gás e ar na entrada, imediatamente após a injeção, que provém tempo suficiente para um alto grau de mistura do gás e ar antes do retorno da frente de chama para cima e a renovação do combustível.

Essa abordagem ignora qualquer efeito de mistura dos gases reagentes com os produtos da combustão do ciclo anterior e de qualquer flutuação de temperatura ou mistura.

A Figura 25 mostra as emissões de  $NO_x$  em função da vazão total (ar e combustível), com a Razão  $V_{ar}/V_{combustível}$  fixa, ou seja, um aumento da vazão de ar proporcional ao aumento da vazão de combustível.

O objetivo desse experimento foi o de analisar o aumento da velocidade de chama e verificar sua dependência com a emissão de  $NO_x$  para vários níveis de excesso de ar. As vazões aplicadas para este experimento foram as maiores possíveis, para que fosse possível utilizar chamas maiores.



**Figura 25 – Emissões de NO<sub>x</sub> [ppm] em função da Vazão Máxima de Ar e Combustível**

O gráfico da Figura 25 mostra um aumento da emissão de NO<sub>x</sub> para altas vazões de ar e combustível.

Nesse experimento considerou-se os mesmos percentuais de excessos de ar, porém as Razões  $V_{ar}/V_{combustível}$  foram submetidas a vazões máximas possíveis buscando uma maior velocidade de chama para cada caso de excesso de ar.

Com o queimador operando na sua carga máxima (com uma vazão total de cerca de 27m<sup>3</sup>/h) verificou-se novamente uma máxima emissão de NO<sub>x</sub> para 15% de excesso de ar, confirmando os resultados encontrados para os experimentos anteriores e apresentados nos gráficos das Figuras 23 e 24.

Pode-se, então, concluir que, embora a temperatura seja a primeira variável a ser analisada para a emissão de  $\text{NO}_x$  para combustíveis gasosos, o grau de mistura é igualmente importante.

Em certos casos, a variação da mistura ar/combustível é muito mais significativa do que a temperatura, pois para fornos cerâmicos, a temperatura é ajustada para a sua curva de queima, de modo que para uma determinada condição de queima, esta permanece constante.

Jones [27] também avaliou as emissões de  $\text{NO}_x$  e CO para um aumento na quantidade de propano na mistura com metano. Verificou que o aumento no fluxo de propano causa um aumento na quantidade de  $\text{NO}_x$  e uma leve diminuição em relação ao CO. Segundo ele, a adição de propano no metano causa um aumento na emissão de  $\text{NO}_x$  por diminuir o excesso de ar na chama de combustão.

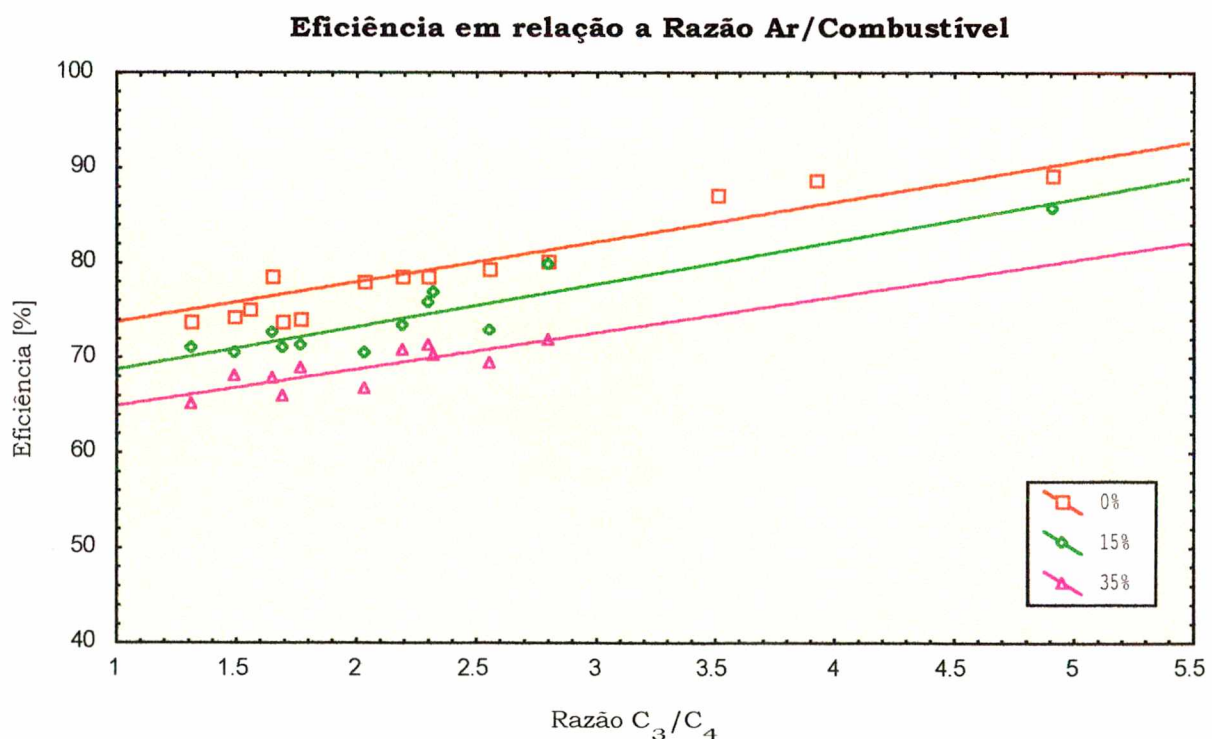


### 4.3 A Eficiência

Um processo industrial está associado a um conjunto de variáveis que agrupam vários resultados e que, quando bem interpretados, permitem uma tomada de decisão rápida e eficaz.

A eficiência é uma variável relativa, isto é, seu valor só faz sentido quando for comparado sob condições diferentes de operação ou analisado em diferentes pontos do forno [25].

A Figura 26 mostra o gráfico da eficiência do combustível em função da Razões  $C_3/C_4$  para diferentes Razões Ar/Combustível.



**Figura 26 – Eficiência em relação a Razão Ar/Combustível para Razões de  $C_3/C_4$**



De acordo com o balanço de energia apresentado no item 3.1.2 pela equação (35), a eficiência é calculada como a razão da diferença entre o calor de entrada e saída pelo calor de entrada.

Considerando que o calor de entrada é dado pelo poder calorífico do combustível e que o calor de saída é a dado pela entalpia dos gases de exaustão provenientes da reação de combustão deduz-se que, a diferença é o calor gerado pelo processo, ou seja, o calor utilizado para queimar a matéria-prima mais as perdas inerentes ao processo.

Alternativamente, a eficiência está definida como a razão entre o volume de combustível utilizado (efetivamente queimado) pelo volume de combustível fornecido ao queimador (alimentado)[24].

Inicialmente a eficiência foi calculada diretamente pelo analisador de gases (modelo PCA 35, marca Bacharach™) considerando sempre o teor de CO<sub>2</sub>, o tipo e a composição do combustível e a temperatura.

A temperatura média verificada nos experimentos foi de 950°C em um único ponto de amostragem.

Verificou-se um aumento médio da eficiência da combustão de cerca de 20% com um aumento de 1,5 para 3,0 na Razão C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, o que mostra um sensível ganho energético (cerca de 20%, dependendo da diferença de Poder Calorífico) com uma mudança para um combustível mais leve.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 26 sugerem que para uma mistura de combustível com maior quantidade de propanos, maior será seu Poder Calorífico Inferior (mássico) e mais eficiente será a sua combustão. O gráfico mostra que para uma condição estequiométrica a eficiência é maior, independente do percentual de excesso de ar. Assim, conclui-se que há uma dependência direta da eficiência com o combustível utilizado.

#### 4.4 Comprovação dos Resultados Experimentais

A análise dos gases de exaustão realizada para a unidade experimental foi também realizada para dois pontos do processo de queima.

Com o interesse de compará-los e, desta forma, prever as emissões dos fornos industriais a partir dos ajustes operacionais na unidade piloto, foram analisadas amostras de gases de exaustão na chaminé e no interior do forno industrial.

Como o forno industrial era sempre submetido a condição estequiométrica de queima, foi realizado o mesmo ajuste para a unidade de bancada. A Razão  $C_3/C_4$  do GLP utilizado para esse experimento foi de 3,5.

Os valores medidos para a mesma Razão  $C_3/C_4$  em diferentes unidades (Bancada, Forno Industrial e Chaminé) estão mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Valores das análises de gases de exaustão (base seca)**

Parâmetro	Bancada	Forno Industrial	Chaminé
O <sub>2</sub> (%)	4,2	4,8	7,3
CO <sub>2</sub> (%)	11,0	10,6	8,1
CO (ppm)	2,0	12,0	48,0
NO <sub>x</sub> (ppm)	94,0	104,0	112,0
T (°C)	870,0	881,0	199,0

Considerando que não houve excesso de ar aplicado ao processo, os valores de O<sub>2</sub>(%) e CO<sub>2</sub>(%) obtidos no forno industrial foram praticamente os mesmos medidos no forno de bancada.

Há a necessidade de salientar que o ponto de medida do forno industrial foi escolhido em função da temperatura verificada em sua curva de queima.

As emissões de  $\text{NO}_x$  apresentaram valores próximos (máximo de 11% de diferença) entre o forno experimental e o industrial, mostrando que as condições aplicadas na bancada correspondem a realidade industrial e podem servir de base para uma tomada de decisões que concerne a alteração de operação de queima em fornos industriais.

As emissões de CO apresentaram valores muito baixos pelo fato de, tanto o forno experimental (bancada) quanto o industrial, serem, na maior parte das vezes, operados à condição estequiométrica.

Os valores das emissões de CO e  $\text{NO}_x$  medidos na chaminé ficaram acima dos verificados para o interior do forno. Isso se deve a uma proximidade da base da chaminé com uma entrada de ar do forno. O objetivo dessa entrada de ar é o de aspirar os gases e iniciar o resfriamento das peças cerâmicas. Assim, a quantidade de  $\text{O}_2$  neste ponto é maior, influenciando, portanto, as emissões de CO e  $\text{NO}_x$ .

O teor de CO medido na chaminé (48 ppm) se afasta do erro médio encontrado para as demais medidas. Acredita-se que a quantidade de CO medida na chaminé seja maior devido a uma diferença de pressão negativa e ao regime turbulento existente na sua coluna, que cria um perfil de concentração não definido, com zonas de concentração muito altas ou muito baixas. Desta forma, há uma dificuldade na obtenção de resultados mais representativos.

Acredita-se também na possibilidade de partículas e carbono não queimadas no forno e não medidas venham a ser oxidadas a CO, pelo ar que é injetado antes da saída da chaminé.

Houve uma contribuição deste trabalho em dois aspectos importantes. O primeiro considera uma economia do processo (economia de combustível de quase 15%) com a identificação dos regimes ideais de trabalho dos fornos. O segundo (aspecto ambiental), permitiu obter uma avaliação da emissão dos principais poluentes gasosos de uma indústria cerâmica que utiliza combustíveis gasosos.

## *Capítulo 5*

### *Conclusões*

## 5 Conclusões

Para os combustíveis gasosos, a reação de formação do  $\text{NO}_x$  ocorre entre o nitrogênio e o oxigênio do ar a altas temperaturas.

O GLP utilizado durante a realização deste trabalho apresentou diferentes composições, variando, principalmente, os teores de propano, propeno, butanos e butenos.

Através de experimentos, onde, a partir da variação da composição do GLP foi possível concluir que, as emissões de  $\text{NO}_x$  diminuem de acordo com o aumento proporcional dos teores de propano e propeno encontrado no GLP.

Essa diminuição das emissões de  $\text{NO}_x$  ocorre quando o queimador, operado a uma condição de ar fixo, recebe um gás mais leve que flui em maior quantidade produzindo calor e utilizando uma quantidade menor de ar. Consequentemente, houve uma redução na quantidade de nitrogênio e assim, uma menor emissão de  $\text{NO}_x$ .

Considerando o baixo excesso de ar como uma das técnicas de redução de emissão de  $\text{NO}_x$ , analisou-se as emissões para misturas de ar/combustível com insuficiência e excesso de ar, além da reação estequiométrica. Concluiu-se que, até um valor de cerca de 15% de excesso de ar, as emissões de  $\text{NO}_x$  são crescentes, sendo então, reduzidas com misturas ar/combustível com alto excesso de ar (maior que 15%). Portanto, um ajuste de queima com um excesso de ar de, no máximo 10%, reduz a emissão de  $\text{NO}_x$  sem comprometer a eficiência do processo em mais de 3% em média.

Para uma reação com insuficiência de ar, onde ocorre combustão incompleta avaliou-se a influência da composição do GLP. Concluiu-se que, para misturas mais leves, as emissões de CO também foram menores.

Concluiu-se também que, os combustíveis mais leves favorecem uma condição de combustão completa, diminuindo a formação de CO e, portanto, aumentando a formação de CO<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados obtidos pôde-se concluir que, os gases de exaustão possuem teores menores de NO<sub>x</sub> e CO quando forem provenientes da combustão do GLP cuja composição apresentar quantidades maiores de propano e propenos, independente da sua razão ar/combustível.

Comparando-se os resultados das análises dos gases de exaustão da planta piloto experimental (forno de bancada) com os resultados dos gases medidos na chaminé, concluiu-se que é possível fazer uma analogia entre o experimento e o processo com um erro percentual de cerca de 11% para as emissões de NO<sub>x</sub>. As emissões de CO dependem diretamente da quantidade de ar envolvida no processo de aspiração dos fornos industriais e da estequiometria envolvida.

De acordo com os resultados deste estudo e com atividades de monitoramento da composição do gás, pôde-se verificar uma redução importante no consumo de GLP (cerca de 15%) através de atividades de controle na etapa de queima, bem como o desenvolvimento de uma metodologia relevante de análise de gases de exaustão.

O monitoramento e o controle do gás combustível mostra-se essencial para a tomada de decisões, baseando-se em políticas de redução de consumo e qualidade ambiental.

## *Capítulo 6*

### *Sugestões*

## 6 Sugestões

Com a utilização do gasoduto Bolívia-Brasil, poderá haver, em um futuro próximo, uma eventual substituição do GLP pelo Gás Natural. Tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista energético há uma expectativa em relação a uma melhoria da eficiência para sistemas de combustão de fonte fixa. Com isso, o monitoramento das suas emissões serão também necessários, pois a utilização de um combustível mais leve não significa, a princípio, uma menor emissão de poluentes. Com a modificação do sistema de queima, os ajustes operacionais devem ser dimensionados para a nova condição de trabalho.

O sistema de medição da bancada experimental mostrou-se eficiente, porém para uma melhor leitura e para uma correção nos erros experimentais seria necessário a utilização de um sistema digital de medida de vazões.

Estudos que levam em consideração a Recirculação de Gases de Exaustão apresentaram bons resultados de acordo com a literatura [5, 29, 33], principalmente para o uso de combustíveis gasosos. Uma sugestão é a realização de um estudo comparativo dentre diferentes técnicas como recirculação de gases de exaustão.

A utilização de outros queimadores poderão mostrar comportamentos de chamas diferentes sugerindo outros perfis de emissões de poluentes.

Com um analisador de gás que possa medir em separado o  $\text{NO}_x$ , ou seja,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e também  $\text{N}_2\text{O}$ , poderá contribuir para a identificação do  $\text{NO}$  térmico e do  $\text{NO}$  ativo, basicamente formados por diferentes mecanismos de reações. Um estudo cinético poderá ser realizado sob essas condições.



## *Referências Bibliográficas*

## Referências Bibliográficas

- [1] BRUCART, E.B. **Gás Natural: Características, distribución y aplicaciones industriales**. Editores Técnicos Asociados, S.A. Barcelona, 1987.
- [2] PERRY, J. e CHILTON, P. **Manual de Engenharia Química**. Tradução, 4ª Edição, Editora Guanabara Dois, cap. 9, p. 24-25, Rio de Janeiro, 1982.
- [3] **Curso de Informação sobre Combustíveis e Combustão**. Instituto Brasileiro de Petróleo, 1988, RJ.
- [4] GRUBER, E. *et alii* **A Situação do Uso de Energia na Indústria da Cerâmica na Alemanha**. Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe, 1990.
- [5] HUANG, T.; TENG, H. **Control of NO<sub>x</sub> Emissions Through Combustion Modifications for Reheating Furnaces in Steel Plants**. *Fuel*, v.75, n. 2, p. 149-156, 1996.
- [6] CHIGIER, N. **Energy, Combustion and Environment**, McGraw-Hill Series in Energy, Combustion & Environment, 1981.
- [7] BAUMBACH, G. **Luftreinhaltung**. 3ª Auflage, Springer-Verlag, cap. 3, Stuttgart, 1994.

- 
- [8] **Combustion & Environment Measurement..** Catalog No. 4097 2<sup>nd</sup> Edition. Bacharach Inc., Pittsburgh, 1995.
- [9] McGOWAN,T.; LAMBERT,D. **NO<sub>x</sub> Control Techniques for the CPI.** *Chemical Engineering*, p.98-101, Jun-1996.
- [10] **Boiler Room Tutor.** <http://www.kewaneeboiler.com/tutor/tutor40.html>
- [11] ROSS, R.D. **Air Pollution and Industry.** Van Nostrand Reinhold Engineering Series, NY, 1972.
- [12] QUARTUCY, G.C.; MUZIO, L.J. **Implementing NO<sub>x</sub> Control: Research to Application.** *Progress Energy Combustion Science*, v.23, p.233-266, 1997.
- [13] RUSSEL, S.H.; ROBERTS, J.E. **Oxides of Nitrogen. Formation Control in Resource Recovery Facilities,** Transactions of the ASME, Vol. 107, Jun-1985.
- [14] CABRITA, I.; LOPES, H.; GULYURTLU, I. **The Determination of Emissions of Pollutants from Burning Waste Oils.** *Fuel*, v.75, n. 8, p. 940-944, 1996.
- [15] FENIMORE, C.P. **Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames,** in *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, 1971, p. 373.
- [16] DeSOETE, G.G. In *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1975, p. 1093.

- [17] HESSELMANN, G.C. **Optimization Of Combustion By Fuel Testing in a NO<sub>x</sub> Reduction Test Facility**. *Fuel*, v.76, n. 13, p. 1269-1275, 1997.
- [18] POURKASHANIAN, M. *et alii* **Performance and Influence of Air-Staging on a Direct Fired Integral Bed Regenerative Burner**, in *Third International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment*, Vol. I, Lisbon-Portugal, Jul-1995.
- [19] SEEBOLD, J.G. **Reduce Heater NO<sub>x</sub> in the Burner**, *Hydrocarbon Processing*, Nov-1982.
- [20] COSTA, M.; COELHO, P.; CARVALHO, M.G.; BALTASAR, J. **Flue Gas Recirculation in a Gas-Fired Laboratory Furnace: Measurements And Modeling**. *Fuel*, v.75, n. 2, p. 149-156, 1996.
- [21] GARCIA-BORRAS, T. **Improving Boilers and Furnaces**. *Chemical Engineering*, p. 127. January, 1998.
- [22] SIDDIQUI, A.A.; TENINI, J.W. **NO<sub>x</sub> Controls in Review**, *Hydrocarbon Processing*, Oct-1981.
- [23] ASTM 1145 Designação – 85<sup>a</sup>, **Standard Method of Sampling Natural Gas**, 1985.
- [24] KATZ, D.L.V. **Natural Gas Engineering: Production and Storage**. McGraw-Hill, USA, 1990.
- [25] HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R. **Fuel and Energy**. Department of Chemical Engineering. University of Newcastle upon Tyne. Academic Press, London, 1981.

- [26] MANI, A.R. and BILGER, R.W. **Turbulent Non-Premixed Flames of Hydrocarbon Fuels near Extinction: Mean Structure From Probe Measurements.** *Twenty-First Symp. (Inst.) of Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, pp. 1511-1520.
- [27] JONES, H.R.N.; LENG, J. **The Influence of Fuel Composition on Emissions of CO, NO and NO<sub>2</sub> from a Gas-Fired Pulsed Combustor.** *Combustion and Flame*, 104: 419-430, 1996.
- [28] WILLIAMS, A. *et alii* **NO<sub>x</sub> Formation in Geometrically Scaled Gas-Fired Industrial Burners**, University of Leeds, in *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion*, pp.1027-1034, 1994.
- [29] DEARDEN, L. *et alii* **A Theoretical Investigation into the Effects of Air-Staging Strategies on NO<sub>x</sub> Formation from an Industrial Gas Fired Burner**, University of Leeds, in *Eurotherm Seminars*, Leuven-Belgium, Dec-1997.
- [30] JONES, H.R.N. **The Application of Combustion Principles to Domestic Gas Burner Design**, E. and F. N. Spon, 1989.
- [31] DEC, J. E.; KELLER, J. O., *Combustion and Flame*, 77: 359, 1989.
- [32] Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, **Resolução nº 008** de 06/12/1990.
- [33] ENGLAND, G.C.; HEAP, M.P.; PERSHING, D.W. **Control of NO<sub>x</sub> Emissions**, *Hydrocarbon Processing*, Jan-1980.
- [34] KELLER, J. O.; HONGO, I., *Combustion and Flame*, 80: 219, 1990.

- 
- [35] KELLER, J. O. *et alii*, *Combustion and Flame*, 99: 460, 1994.
- [36] AMIN, E.M. **CFD Predictions of Ultralow NO<sub>x</sub> Emissions in High Intensity Combustion**, University of Leeds, Department of Fuel and Energy, PhD Thesis, 1995.